

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-508887

(P2003-508887A)

(43) 公表日 平成15年3月4日 (2003.3.4)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード^{*} (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B 5 H 0 1 7

2/30

2/30

D 5 H 0 2 2

4/02

4/02

C 5 H 0 2 9

D 5 H 0 3 0

4/04

4/04

A 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 69 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-520497(P2001-520497)

(86) (22) 出願日 平成12年8月21日 (2000.8.21)

(85) 翻訳文提出日 平成14年3月4日 (2002.3.4)

(86) 国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 2 2 9 1 7

(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 1 7 0 5 2

(87) 国際公開日 平成13年3月8日 (2001.3.8)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 3 8 8 , 7 3 3

(32) 優先日 平成11年9月2日 (1999.9.2)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 リチウム パワー テクノロジーズ イン
コーポレイテッド

アメリカ合衆国 77578-3819 テキサス

マンヴェル ビー. オー. ボックス

978 モリス アヴェニュー 20955

(72) 発明者 マンシ, エム, ザファール, エイ

アメリカ合衆国 77578 テキサス, マン

ヴェル, ビー. オー. ボックス 978

(74) 代理人 弁理士 岡田 英彦 (外2名)

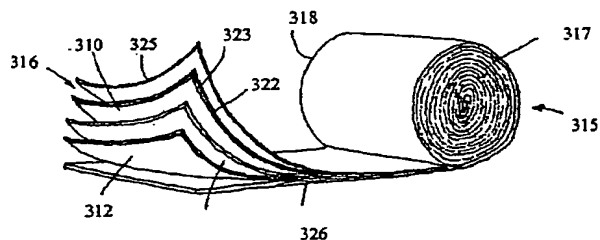
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全ソリッドステート電気化学デバイス及び製造方法

(57) 【要約】

リチウムバッテリー用のソリッドポリマー電解質の室温又はそれ以下の温度でのイオン伝導性を向上させる。

【解決手段】非常に薄いフィルム、伝導性の大きいポリマー電解質、及び非常に薄い電極構造を用いた全ソリッドステート電気化学セル及びバッテリーが経済的で高速の製造方法とともに記載されている。ある実施の形態は再充電可能なリチウムポリマー電解質バッテリーである。このデバイスに用いられている新しいポリマー電解質は強くて、しかも、フレキシブルで乾式でべとつかない。この新しい薄い電極構造はコンデンサを製造するときに密着して巻くことができる薄いフィルムコンデンサの誘電体材料と非常に似た強度及び可撓性を有している。室温及びそれ未満での大きなイオン伝導性を特徴とする広範囲のポリマーあるいはポリマーブレンドが固体ポリマー電解質を製造するためのポリマーベース材料として使用される。好ましいポリマー電解質はカチオン導体である。ポリマーベース材料に加えて、ポリマー電解質コンポジションは25℃あるいはそれ未満で 1×10^{-4} S/cm以上の伝導性を有しており、伝導性ポリマー、金属塩、細か



【特許請求の範囲】

【請求項1】 バッテリー用の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル

であって、

約0.1～100マイクロメートル厚のアノード層と、

約0.1～100マイクロメートル厚のカソード層と、

前記アノードに付けられた約0.5～50マイクロメートル厚のアノード電流コレクタと、

前記カソードへ付けられた約0.5～50マイクロメートル厚のカソード電流コレクタと、

前記アノード層とカソード層の間に配置されたソリッドポリマー電解質の層と

、

を有するセル。

【請求項2】 バッテリー用の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル

であって、

アノード層と、

カソード層と、

前記アノードに付けられたアノード電流コレクタと、

前記カソードに付けられたカソード電流コレクタと、

前記アノード層とカソード層の間に配置されたソリッドポリマー電解質の層と

、

を有し、前記ソリッドポリマー電解質が25℃で少なくとも 10^{-4} S/cmの伝導性を有するカチオン導体であり、また、ポリマー電解質が、

少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともに金属塩と組み合わせると25℃において少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する基礎ポリマー材料と、

金属塩と、

直径で<0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約100nm²/gの表面積を有する無機フィラーと、

直径で<0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃において少なくとも

約 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するイオン伝導性材料と、

を有するセル。

【請求項3】 前記アノード層が約0.1~100マイクロメートル厚であり、前記カソード層が約0.1~100マイクロメートル厚であり、前記アノード電流コレクタとカソード電流コレクタがそれぞれ0.5~50マイクロメートル厚であり、前記ソリッドポリマー電解質が約0.2~100マイクロメートル厚である請求項2に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項4】 前記アノードがリチウムであり、前記金属塩がリチウム塩であり、前記イオン伝導性材料がリチウムイオン伝導性材料である請求項2に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項5】 前記リチウム塩が、リチウムヘキサフルオロフォスフェート (LiPF_6) と、リチウムパークロレート (LiClO_4) と、リチウムテトラフルオロボレート (LiBF_4) と、リチウムヘキサフルオロアルセナート (LiAsF_6) と、リチウムテトラクロロアルミナート (LiAlCl_4) と、リチウムトリフルオロメタンスルフォナート (LiCF_3SO_3) と、リチウムメチド ($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$) と、リチウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) から成るグループから選択される請求項4に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項6】 前記基礎ポリマー材料が少なくとも二つのポリマーを有しており、前記ポリマーの第1のものがイオン伝導性ポリマーであり、そのモノマが、前記第1のポリマーを金属塩と混合したときに、伝導中に金属塩の金属イオンを付着させたり相互間を移動させたりするのに役立つ孤立電子対を有するヘテロ原子を有している請求項2に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項7】 前記基礎ポリマー材料のコンポジションが約1%から99% (前記基礎ポリマー材料の重量で) の一つのポリマーを有し、前記基礎ポリマー材料の残りが少なくとも一つの他のポリマーを有している請求項6に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項8】 前記第1のポリマーが、線状ポリマーと、ランダムコポリマ

ーと、ブロックコポリマーと、櫛歯状側鎖ブロックコポリマーと、ネットワーク構造体と、単一イオン伝導体と、ポリフッ化ビニリデン又はポリ塩化ビニリデン及びそれらの誘導体のコポリマーと、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）と、ポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）と、ポリ（フルオリネーティドエチレンープロピレン）とから成るグループから選択される請求項6に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項9】 前記第1のポリマーが、ポリエチレン酸化物（PEO）、オキシメチレンが連結されたPEO、三官能ウレタンで架橋されたPEO-PPO-PEO、ポリ（ビス（メトキシエトキシエトキシド））-フオスファジン（MEEP）と、二官能ウレタンで架橋されたトリオールタイプのPEOと、ポリ（（オリゴ）オキシエチレン）メタクリレート-コーアルカリ金属メタクリレートと、ポリアクリロニトリル（PAN）と、ポリメチルエタクリレート（PMMA）と、ポリメチルアクリロニトリル（PMAN）と、ポリシロキサンとそのコポリマー及び誘導体と、ポリフッ化ビニリデン又はポリ塩化ビニリデンとそれらの誘導体のコポリマーと、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）と、ポリ（エチレンクロロトリフルオロエチレン）と、ポリ（フルオリネーティドエチレンープロピレン）と、アクリレートをベースとしたポリマーと、他の類似の溶剤のないポリマーと、濃縮又は異なるポリマーを形成するために架橋された上述したポリマーの組み合わせと、上述したポリマーの任意の混合物とから成るグループから選択され、

ただし、前記第1のポリマーがリチウム塩と組み合わせて前記第1のポリマーのイオン伝導性を増強できるものである請求項8に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項10】 前記少なくとも二つのポリマーの前記第2のものがイオン伝導性に関してより不活性であり、前記ポリマーの各々を薄いフィルム形のしときに前記第1のポリマーよりも強い請求項8に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項11】 前記第2のポリマーが、ポリエステル（PET）と、ポリプロピレン（PP）と、ポリエチレンナフタレート（PEN）と、ポリフッ化ビ

ニリデン (PVDF) と、ポリカーボネート (PC) と、ポリフェニレンサルファイド (PPS) と、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とから成るグループと、このポリマーのグループのうちの一つと類似の安定性及び強度特性を有する他のポリマー材料から選択される請求項10に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項12】 前記無機フィラーがフュームドシリカ及びアルミナから成るグループから選択される請求項2に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項13】 前記イオン伝導性材料がガラス状リチウムイオン導体及びセラミックリチウムイオン導体から成るグループから選択される請求項2に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項14】 積層構造を有する請求項3に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項15】 適合可能な構造を有する請求項3に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項16】 巻かれた構造を有する請求項3に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項17】 前記電流コレクタの各々が、10マイクロメートル厚未満の金属エレメントと0.5から50マイクロメートル厚の金属化されたプラスチックから成るグループから選択された非常に薄い構造である請求項3に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セル。

【請求項18】 電流コレクタの上に配置されたエレメントアノード材料の0.1~50マイクロメートル厚の層を有するポリマー電解質バッテリー用のエレメントアノードであって、

前記電流コレクタが、

約1~10マイクロメートル厚の金属電流コレクタと、

約0.5~50マイクロメートル厚のポリマー基材とこのポリマー基材の上に配置された約1マイクロメートル厚までの金属層とを有する金属化されたポリマー電流コレクタと、

を有しているアノード。

【請求項19】 前記金属電流コレクタと前記金属層が、アルミニウムと、ニッケルと、インコネルと、銅と、ステンレススチールと、亜鉛と、炭素と、金から成るグループから選択される請求項18に記載のエレメントアノード。

【請求項20】 前記電流コレクタが、厚さが約2~5マイクロメートルの金属電流コレクタである請求項1に記載のエレメントアノード。

【請求項21】 前記金属電流コレクタが2マイクロメートル厚未満である請求項1に記載のエレメントアノード。

【請求項22】 前記電流コレクタが金属化されたポリマー電流コレクタであり、約0.5~50マイクロメートル厚のポリマー基材と少なくともこのポリマー基材の一部の上に配置されている1マイクロメートル厚までの金属層を有している請求項18に記載のエレメントアノード。

【請求項23】 前記金属化されたポリマー電流コレクタが前記ポリマー基材の上に金属化されていない周縁を有している請求項22に記載のエレメントアノード。

【請求項24】 前記アノード材料がリチウムと、ナトリウムと、カリウムと、マグネシウムと、カルシウムと、亜鉛と、ニッケルとから成るグループから選択される請求項1に記載のエレメントアノード。

【請求項25】 請求項18のエレメントアノードと、前記エレメントアノード材料の層の上に配置されたソリッドポリマー電解質の層とを有するポリマー電解質バッテリー用のアノードハーフエレメントであって、前記ソリッドポリマー電解質が25℃あるいはそれ未満で 10^{-4} S/cm以上の伝導性を有するカチオン導体であり、また、

少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともに、金属塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する基礎ポリマー材料と、

金属塩と、

直径で<0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約100m²/gの表面積を有する無機フィラーと、

直径で <0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び 25°C で少なくとも $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の初期イオン伝導性を有するイオン伝導性材料と、
の混合物から成るアノードハーフエレメント。

【請求項26】 リチウムポリマー電解質バッテリー用のアノードハーフエレメントであって、

電流コレクタを含んだ $0.5 \sim 50$ マイクロメートル厚の基材と、
前記電流コレクタの上に配置された約 $1 \sim 100$ マイクロメートル厚のリチウムアノード材料の薄い層と、
を有し、前記リチウムアノード材料が、
アクティブアノード物質と、
少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともにリチウム塩と組み合わせたときに 25°C で少なくとも約 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ の初期伝導性を有する基礎ポリマー材料と、

前記リチウム塩と、
直径で <0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する無機フィラーと、

直径で <0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び 25°C で少なくとも $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の初期イオン伝導性を有するリチウムイオン伝導性材料と、
の混合物から成るアノードハーフエレメント。

【請求項27】 前記アクティブアノード物質がイオン挿入ポリマーと、イオン挿入無機電極と、カーボン挿入電極及びスズ酸化物とから成るグループから選択される請求項26に記載のアノードハーフエレメント。

【請求項28】 電流コレクタの上に配置された $0.1 \sim 100$ マイクロメートル厚のカソード材料の層を有するリチウムポリマー電解質バッテリー用のカソードハーフエレメントであって、電流コレクタが、
約 $1 \sim 10$ マイクロメートル厚の金属電流コレクタと、
ポリマー基材と約 1 マイクロメートル厚までの金属層とを有する約 $0.5 \sim 50$ マイクロメートル厚の金属化されたポリマー電流コレクタと、
から成るグループから選択されるカソードハーフエレメント。

【請求項 29】 前記カソード材料が、
アクティブカソード物質と、
少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともに金属塩と組み合わせ
たときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する基礎ポリマー材
料と、

金属塩と、

直径で <0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の
表面積を有する無機フィラーと、

直径で <0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃で少なくとも 2×10^{-3}
S/cmの初期イオン伝導性を有するイオン伝導性材料と、

の混合物から成る請求項 28 に記載のカソードハーフエレメント。

【請求項 30】 前記アクティブカソード物質が酸化物、硫化物、エテナイ
ドから成るグループから選択される請求項 29 に記載のカソードハーフエレメン
ト。

【請求項 31】 前記アクティブカソード物質が MnO_2 、 LiMnO_2 、 Li_xMnO_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 MoV_2O_8 、 CoO_2 、 Li_xCoO_2 、 V_6O_{13} 、 V_2O_5 、 V_3O_8 、 VO_2 、 V_2S_5 、 TiS_2 、 NbSe_3 、 Cr_2O_5 、 Cr_3O_8 、 WO_3 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 及び $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$
から成るグループから選択される請求項 30 に記載のカソードハーフエレメント
。

【請求項 32】 前記アクティブカソード物質はリチウムがドーピングされ
た伝導性ポリマーである請求項 29 に記載のカソードハーフエレメント。

【請求項 33】 前記伝導性ポリマーがポリピロールと、ポリアニリンと、
ポリアセチレンとから成るグループから選択される請求項 32 に記載のカソード
ハーフエレメント。

【請求項 34】 約 $0.5 \sim 50$ マイクロメートル厚の基材と、電流コレクタと
、前記基材のサイドの上に配置された約 $0.1 \sim 100$ マイクロメートル厚のアクティ
ブ電極/ポリマー電解質のコンポジットの層とを有する全ソリッドステートリチ
ウムポリマー電解質バッテリー用の薄い電極であって、前記アクティブ電極/ポリ
マー電解質のコンポジットが、

アクティブ電極材料と、
少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともにリチウム塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する基礎ポリマー材料と、
リチウム塩と、
直径で<0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約 $100 \text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する無機フィラーと、
直径で<0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するイオン伝導性材料と、
の混合物から成る電極。

【請求項35】 前記基材が超薄フィルムの金属化されたポリマー基材であり、この基材が約0.5～50 マイクロメートル厚のポリマー層と、1マイクロメートル厚までの厚さを有するとともに約0.01～1.0オーム/平方の伝導性を有する金属層とを有し、前記金属層が前記ポリマー層のサイドの上に配置されるとともに前記電流コレクタを構成している請求項34に記載の薄い電極。

【請求項36】 前記金属層が ≤ 0.01 マイクロメートルの厚さである請求項35に記載の薄い電極。

【請求項37】 バッテリー用のバイポーラ電極であって、
約0.5～50マイクロメートル厚の厚さを有し二つの対向するサイドを有するフレキシブルなポリマー基材と、
前記サイドの一方の上に配置された0.1～100マイクロメートル厚のアノード層と、
前記サイドの他方の上に配置された0.1～100マイクロメートル厚のカソード層と、
を有し、前記アノード層あるいはカソード層の厚さに対する基材の厚さの比が約0.5未満であり、前記アノード層及びカソード層の各々に対する表面抵抗が0.1オーム/平方未満であるバッテリー用のバイポーラ電極。

【請求項38】 前記フレキシブルなポリマー基材に対して前記アノード層及びカソード層に対して化学的に不活性な伝導性エレメントが添加される請求項

37に記載のバイポーラ電極。

【請求項39】 前記アノード層と前記サイドの一方との間に配置された1マイクロメートル厚までの第1の金属層と、前記カソード層と前記サイドの他方との間に配置された1マイクロメートル厚までの第2の金属層とを有する請求項37に記載のバイポーラ電極。

【請求項40】 前記アノード層と前記カソード層の少なくとも一方の上に配置されたソリッドポリマー電解質の層を有し、前記ソリッドポリマー電解質が

少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともに金属塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する基礎ポリマー材料と、

金属塩と、

直径で <0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約 $100\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する無機フィラーと、

直径で <0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するイオン伝導性材料と、

の混合物から成る請求項37に記載のバイポーラ電極。

【請求項41】 前記伝導性エレメントが25℃で 10^2 S/cm以上の伝導性を有し、また、伝導性カーボンと、伝導性ポリマーと、細かく分割された金属とから成るグループから選択される請求項38に記載のバイポーラ電極。

【請求項42】 前記伝導性ポリマーがポリアセチレンと、ポリピロールと、ポリアニリンとから成るグループから選択される請求項41に記載のバイポーラ電極。

【請求項43】 前記アノード層が前記アノード層の単位面積当たりに予め決められた量のエレメントを有し、そのエレメントがリチウムと、ナトリウムと、カリウムと、マグネシウムと、カルシウムと、亜鉛と、カーボンと、ニッケルとから成るグループから選択される請求項2に記載の電気化学セルを有する決められた容量のバッテリー。

【請求項44】 耐湿性のカバーを有する請求項2に記載の全ソリッドステ

ートラミネート状電気化学セルを有する漏れのないバッテリー。

【請求項45】 請求項2に記載の全ソリッドステートラミネート状電気化学セルを有する過充電に許容性を有するバッテリー。

【請求項46】 過充電インディケータを有する請求項45に記載の過充電に許容性を有するバッテリー。

【請求項47】 請求項2に記載のラミネート状電気化学セルを有する全ソリッドステートコンポジションを有する方向に許容性を有するポリマー電解質バッテリー。

【請求項48】 請求項16の巻かれた電気化学セルを有する全ソリッドステートバッテリーであり、前記セルが円筒構造を有し、この円筒構造が金属端子を有する円筒端部を有するバッテリー。

【請求項49】 前記端子が前記円筒端子の上にコーティングされた少なくとも一つの端部を有する請求項48に記載の全ソリッドステートバッテリー。

【請求項50】 耐湿性カバーを有する請求項49に記載の全ソリッドステートバッテリー。

【請求項51】 前記セルがコンセルチナ構造を有する請求項2に記載の全ソリッドステートバッテリー。

【請求項52】 一对の離間されたフレキシブルな薄いフィルムの電極と、
この一对の電極の間に密着して配置された弾力性を有するフレキシブルな薄いフィルムのソリッドポリマー電極と、

を有する全ソリッドステートリチウムポリマー電解質バッテリーであって、

前記電極の各々が接着剤伝導性層を上を有するポリマー基材の上に配置されたアクティブ電極材料層及び前記ポリマー基材の中に分散された伝導性材料の少なくとも一方を有し、前記電解質が25℃で少なくとも約 1×10^{-4} S/cmの伝導性を有し、また、

少なくとも二つのポリマーと、

前記リチウム塩と、

直径で<0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約100m²/gの表面積を有する無機フィラーと、

直径で <0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び 25°C で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するリチウムイオン伝導性材料と、
の混合物を含み、前記ポリマーの一方がリチウム塩と組み合わせたときに 25°C で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有するイオン伝導性ポリマーである
バッテリー。

【請求項53】 前記電極の各々の非アクティブポリマー基材がPETと、PPと、PPSと、PENと、PVDFと、PEとから成るポリマーのグループから選択されるポリマー材料から成っている請求項52に記載のバッテリー。

【請求項54】 前記非アクティブポリマー基材が前記接着剤伝導性層として薄い金属層を有する金属化されたポリマー基材である請求項52に記載のバッテリー。

【請求項55】 前記金属化されたポリマー基材が約 $0.5 \sim 50$ マイクロメートル厚であり、前記金属層が約 0.01 から 1 オーム/平方の抵抗を有する請求項54に記載のバッテリー。

【請求項56】 前記金属化されたポリマー基材が第1の金属化されていない周縁を含んだ第1のサイドを有する請求項54に記載のバッテリー。

【請求項57】 前記金属化されていない周縁が前記第1のサイドのエッジから前記第1の金属層のエッジまで約 $1 \sim 3\text{mm}$ 延びている請求項56に記載のバッテリー。

【請求項58】 前記ポリマー層の第2のサイドに第2の金属層が付着されており、前記ポリマー層の前記第2のサイドが前記エッジから前記第2の金属層のエッジまで約 $1 \sim 3\text{mm}$ 延びる第2の金属化されていない周縁を有している請求項57に記載のバッテリー。

【請求項59】 リチウム金属アノード層と、カソード層と、前記アノード層に付けられたアノード電流コレクタと、前記カソード層に付けられたカソード電流コレクタと、前記アノード層とカソード層の間に配置されたリチウムポリマー電解質の層とを含むリチウムポリマー電解質バッテリーであって、その改良点が

前記少なくとも一つのポリマー電解質層の代わりに 25°C で少なくとも約 10^{-3} か

ら 10^{-4} S/cmの伝導性を有するリチウムソリッドポリマー電解質で置き換えられていることであり、前記リチウムソリッドポリマー電解質が、

リチウム塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有するポリマーあるいはポリマーブレンドと、

前記リチウム塩と、

直径で <0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約 $100\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する無機フィラーと、

直径で <0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するリチウムイオン伝導性材料と、

の混合物を有し、この改善されたバッテリーが液体電解質リチウムバッテリーのセル抵抗未満又はそれに等しいセル抵抗を有しているバッテリー。

【請求項60】 前記少なくとも一つの電流コレクタが超薄電流コレクタで置き換えられ、その超薄電流コレクタが10マイクロメートル厚未満の金属エレメントと0.5から50マイクロメートル厚の金属化されたプラスチックとから成るグループから選択される請求項59に記載の改善されたリチウムポリマーバッテリー。

【請求項61】 改良点が、さらに、

前記アノード層及びカソード層の少なくとも一つがフレキシブルな超薄フィルム電極で置換されている点、及び前記ポリマー電解質が薄いフィルム状のリチウムソリッドポリマー電解質で置換されている点であり、

超薄フィルム電極が約0.5～50 マイクロメートル厚の非アクティブポリマー層を有する金属化されたポリマー基材と、前記非アクティブポリマー層の上に配置された約0.01 マイクロメートル厚までの金属層と、この金属層の上に配置された約5 マイクロメートル厚までのアクティブ電極材料の層とを含み、

フィルム状のリチウムソリッドポリマー電解質が約5 マイクロメートル厚までの厚さを有し、前記リチウムソリッドポリマー電解質が、

リチウム塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有するポリマーあるいはポリマーブレンドと、

前記リチウム塩と、

直径で <0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約 $100\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する無機フィラーと、

直径で <0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び 25°C で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するリチウムイオン伝導性材料と、

の混合物から成る請求項60に記載の改良されたリチウムポリマーバッテリー。

【請求項62】 前記フィラーが ≤ 0.01 マイクロメートルの平均粒子サイズを有する $0.1 \sim 20\%$ （前記ソリッドポリマー電解質の体積で）の大きな表面積のフィラーであり、フェームドシリカ及びアルミナから成るグループから選択される請求項61に記載のバッテリー。

【請求項63】 前記リチウムイオン伝導性材料が $0.1 \sim 80\%$ （ソリッドポリマー電解質の体積で）のサルファイドガラスである請求項61に記載のバッテリー。

【請求項64】 前記リチウムイオン伝導性材料がリチウムペータアルミナとケイ酸塩から成るグループから選択されたセラミックイオン導体である請求項63に記載のバッテリー。

【請求項65】 前記カソード層がソリッドポリマーのコンポジットを有し、このソリッドポリマーコンポジットが、

≤ 0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズを有するアクティブカソード材料と、

少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともに金属塩と組み合わせたときに 25°C で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する基礎ポリマー材料と、

金属塩と、

直径で <0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約 $100\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する無機フィラーと、

直径で <0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び 25°C で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するイオン伝導性材料と、

の混合物を含んでいる請求項59に記載のバッテリー。

【請求項66】 再充電可能な全ソリッドステートリチウムポリマー電解質

バッテリーであって、

超薄のリチウムアノードと、

超薄フィルムのカソード層と、

前記アノード層とカソード層との間に配置された5マイクロメートル厚までの
ポリマー電解質層と、

を有し、前記アノードが約0.1から10 マイクロメートル厚の金属リチウムエレ
メントと、金属化されたポリマー基材の金属層の上の約0.1から100 マイクロメ
ートル厚のリチウム金属層とから成るグループから選択され、前記金属化された
ポリマー基材が約0.5から50 マイクロメートル厚の非アクティブポリマー層とこ
の非アクティブポリマー層の上に配置された0.01マイクロメートル厚までの金属
層とを有し、

前記カソード層が金属化されたポリマー基材を含んでおり、この金属化された
ポリマー基材が約0.5から50 マイクロメートル厚の非アクティブポリマー層と、
この非アクティブポリマー層の上に配置された約0.01マイクロメートル厚までの
金属層と、この金属層の上に配置された0.1~100マイクロメートル厚のアクティ
ブカソード材料の層とを有し、

前記リチウムポリマー電解質が25℃あるいはそれ未満で 1×10^{-4} S/cm以上の伝
導性を有し、また、

少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともにリチウム塩と組み合
わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する基礎ポリマ
ー材料と、

前記リチウム塩と、

直径で<0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約100m²/gの
表面積を有する無機フィラーと、

直径で<0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃で少なくとも 2×10^{-3}
S/cmの初期イオン伝導性を有するリチウムイオン伝導性材料と、

の混合物から成るバッテリー。

【請求項67】 請求項66に記載の再充電可能な全ソリッドステートリチ
ウムポリマー電解質バッテリーであって、前記ポリマー電解質が、

少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともにリチウム塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する約30から95% (ソリッドポリマー電解質の重量で) の基礎ポリマー材料と、

約1から25% (ソリッドポリマー電解質の重量で) の前記リチウム塩と、

直径で <0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する約0.1~80% (ソリッドポリマー電解質の体積で) の無機フィラーと、

直径で <0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有する約0.1~60% (ソリッドポリマー電解質の体積で) のイオン伝導性材料と、

を有するリチウムポリマー電解質バッテリー。

【請求項68】 前記無機フィラーの濃度が約0.1~20% (ソリッドポリマー電解質の体積で) であり、前記イオン伝導性材料の濃度が約0.1~20% (ソリッドポリマー電解質の体積で) である請求項67に記載の再充電可能な全ソリッドステートリチウムポリマー電解質バッテリー。

【請求項69】 超薄のソリッドポリマー電気化学セルを製造する方法であって、

アノードシートの厚さに対するアノード基材の厚さの比が ≤ 0.8 であり伝導性が ≤ 0.1 オーム/平方であるように非アクティブアノード基材にアクティブアノード材料を付けることによってアノードシートを作成する段階と、

カソードシートの厚さに対するカソード基材の厚さの比が ≤ 0.8 であり伝導性が ≤ 0.1 オーム/平方であるように非アクティブカソード基材にアクティブカソード材料を付けることによってカソードシートを作成する段階と、

25℃で少なくとも約 1×10^{-4} S/cmの伝導性を有するソリッドポリマー電解質を作成する段階と、

を有し、ポリマー電解質は、

リチウム塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有するポリマーあるいはポリマーブレンドと、

前記リチウム塩と、

直径で <0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約 $100\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する無機フィラーと、

直径で <0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び 25°C で少なくとも $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の初期イオン伝導性を有するリチウムイオン伝導性材料と、

無機溶剤と、

硬化剤と、

の混合物を有し、さらに、

前記カソードシートに前記ソリッドポリマー電解質をコーティングし、前記溶剤を蒸発させ、前記ポリマー電解質を硬化させることによって、電解質でコーティングされたカソードシートを作る段階と、

前記電解質コーティングが前記カソードアクティブ材料と前記アノードアクティブ材料との間に配置されるように前記電解質でコーティングされたカソードシート及び前記アノードシートを一体に積層してカソード／電解質／アノードのラミネートを形成する段階と、

場合によって前記ラミネートを巻く段階と、

場合によって前記ラミネートを成形する段階と、

を有する方法。

【請求項70】 前記アノードシートを作成する段階が、

アノードシートの厚さに対するアノード基材の厚さの比が ≤ 0.8 であり伝導性が ≤ 0.1 オーム／平方であるように、非アクティブポリマー基材とこのポリマー基材の少なくとも一部の上に配置された薄い金属層とを含む非アクティブアノード基材にアクティブアノード材料を付ける段階を有し、

前記カソードシートを作成する段階が、

カソードシートの厚さに対するカソード基材の厚さの比が ≤ 0.8 であり伝導性が ≤ 0.1 オーム／平方であるように、非アクティブポリマー基材とこのポリマー基材の少なくとも一部の上に配置された薄い金属層とを含んだ非アクティブカソード基材にアクティブカソード材料を付ける段階を有する請求項69に記載の方法。

【請求項71】 ラミネート状バッテリーに対する強くフレキシブルなアノ

ード／電解質ハーフエレメントを製造する方法であつて、

伝導性基材の上に0.1～100 マイクロメートル厚のエレメント金属の層を蒸着する段階と

このエレメント金属層の上にソリッドポリマー電解質の層を付ける段階と、

を有し、伝導性基材は、

約1～10マイクロメートル厚の金属電流コレクタと、

約0.5～50マイクロメートル厚のポリマー基材とこのポリマー基材の上に配置された約1マイクロメートル厚までの金属層とを有する金属化されたポリマー電流コレクタと、

から成るグループから選択され、前記金属層が1オーム／平方未満の抵抗を有し、前記エレメント金属がリチウムとナトリウムとカリウムとマグネシウムとカルシウムと亜鉛と炭素とニッケルとから成るグループから選択され、

前記ソリッドポリマー電解質が25℃あるいはそれ未満で 1×10^{-4} S/cm以上の伝導性を有し、また、

少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともに金属塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する基礎ポリマー材料と、

金属塩と、

直径で <0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約 $100\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する無機フィラーと、

直径で <0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するイオン伝導性材料と、

の混合物から成る方法。

【請求項72】 前記蒸着の段階が前記エレメント金属を前記電流コレクタの上に連続工程で蒸発あるいはスパッタする段階を有する請求項71に記載の方法。

【請求項73】 前記蒸着の段階が、前記アノードハーフエレメントをバッテリーに使用したときにアノードの単位面積当たり正確なエレメント金属容量が得られるように、予め決められた量のエレメント金属を付ける段階を有する請求

項72に記載の方法。

【請求項74】 前記ポリマー基材を金属パンチングすることによって前記エレメント金属をタブする段階を有する請求項73に記載の方法。

【請求項75】 ラミネート状バッテリーに対する強くてフレキシブルな電極／電解質ハーフエレメントを製造する方法であって、

伝導性基材の上に0.1~100 マイクロメートル厚のアクティブ電極材料の層を蒸着する段階と、

このアクティブ電極材料の層の上にソリッドポリマー電解質の層を付ける段階と、

を有し、伝導性基材は、

約1~10マイクロメートル厚の金属電流コレクタと、

約0.5~50マイクロメートル厚のポリマー基材とこのポリマー基材の上に配置された約1マイクロメートル厚までの金属層とを有する金属化されたポリマー電流コレクタと、

から成るグループから選択され、前記金属層が1オーム／平方未満の抵抗を有し、

前記ソリッドポリマー電解質が25℃あるいはそれ未満で 1×10^{-4} S/cm以上の伝導性を有し、また、

少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともに金属塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する基礎ポリマー材料と、

金属塩と、

直径で<0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約100 μm^2 /gの表面積を有する無機フィラーと、

直径で<0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するイオン伝導性材料と、

場合によって無機溶剤と、

場合によって硬化剤と、

の混合物から成る方法。

【請求項76】 前記アクティブ電極材料を蒸着する段階及び前記ソリッドポリマー電解質を付ける段階が、ナイフコートと、ドクターブレードコートと、ワイヤ巻き付けバーコートと、エアナイフコートと、スクイズロールと、グラビュアコートと、リバースロールコートと、キャストフィルムコートと、トランスファロールコートとから成るグループから独立に選択された装置を用いて、前記アクティブ電極材料と前記ソリッドポリマー電解質の各々を鑄造する段階を含んでいる請求項75に記載の方法。

【請求項77】 前記アクティブ電極材料を蒸着する段階及び前記ソリッドポリマー電解質を付ける段階が、前記アクティブ電極材料と前記ソリッドポリマー電解質との各々を押し出しする段階を含んでいる請求項75に記載の方法。

【請求項78】 薄いバイポーラバッテリーを製造する方法であって、
第1のアノード層と第1のカソード層の間に少なくとも一つのバイポーラユニットを一体に密着させて積層してラミネート端部を有するスタックを形成する段階を有し、前記バイポーラユニットが、
約0.5～50マイクロメートル厚の厚さを有し二つの対向するサイドと二つの対向するエッジを有するフレキシブルな第1のポリマー基材と、
前記サイドの一方の上に配置された0.1～100マイクロメートル厚の第2のアノード層と、
前記サイドの他方の上に配置された0.1～100マイクロメートル厚の第2のカソード層と、
前記第2のアノード層と前記第2のカソード層の少なくとも一方の上に配置されたソリッドポリマー電解質の層と、

を有し、前記第1のポリマー基材がその中に分散された伝導性材料を含んでおり、第2のアノード層あるいは第2のカソード層の厚さに対する基材の厚さの比が約0.5未満であり、前記第2のアノード層及び第2のカソード層の各々に対する表面抵抗が0.1オーム/平方未満であり、場合によって、前記アノード層と前記サイドの一方との間に1マイクロメートル厚までの金属層が配置され、前記カソード層と前記サイドの他方との間に1マイクロメートル厚までの金属層が配置され、前記ソリッドポリマー電解質が、20℃で少なくとも 10^{-4} S/cmの伝導性を

有し、また

少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともに金属塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する基礎ポリマー材料と、

金属塩と、

直径で<0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約 $100 \text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する無機フィラーと、

直径で<0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するイオン伝導性材料と、

の混合物から成り、前記第1のアノードが、

電流コレクタの上に配置された0.1~100マイクロメートル厚のエレメントアノード材料の層と、

前記エレメントアノード材料の層の上に配置された前記ソリッドポリマー電解質の層と、

を有し、電流コレクタは、

約1~10マイクロメートル厚の金属電流コレクタと、

約0.5~100マイクロメートル厚の第2のポリマー基材とこの第2のポリマー基材の上に配置された約1マイクロメートル厚までの金属層とを有する金属化されたポリマー電流コレクタと、

から成るグループから選択され、前記第1のカソードが、

電流コレクタの上に配置された0.1~100マイクロメートル厚のカソード材料の層を有し、電流コレクタは、

約1~10マイクロメートル厚の金属電流コレクタと、

ポリマー基材と約1マイクロメートル厚までの金属層とを有する約0.5~50マイクロメートル厚の金属化されたポリマー電流コレクタと、

から成るグループから選択され、さらに、

前記第1のアノードエレメント材料がバイポーラユニットの前記第2のカソードの前記アクティブカソード材料と対向し、その間にソリッドポリマー電解質の層が配置されるように前記第1のアノード及び第1のカソードを方向付ける段階

と、

前記第1のアノードと第1のカソードに端子を付ける段階と、

を有する方法。

【請求項79】 超薄ラミネート状バッテリーを高速で製造する方法であって

、
0.1～100マイクロメートル厚のカソードシートをロールに巻く段階と、

前記ロールを巻き取りリールによって均一な速度で引き出しながら、前記カソードシートの上にリチウムソリッドポリマー電解質コンポジションの均一な層を押し出しして、フレキシブルな基材／アクティブカソード／電解質のコンポジットのロールを得る段階と、

前記コンポジットが前記巻き取りリールによって連続的に巻き取られるときに前記押し出しされたポリマー電解質コンポジションを硬化させて、カソード／電解質ラミネートのロールを形成する段階と、

リチウムアノードシートを巻いてアノードラミネートのロールを形成する段階と、

0.5～50マイクロメートル厚の不活性プラスチックのシートを巻いて第1のプラスチックロールを形成する段階と、

0.5～50マイクロメートル厚の不活性プラスチックのシートを巻いて第2のプラスチックロールを形成し、それと同時に前記カソード／電解質ラミネートのロールと、アノードラミネートのロールと、第1及び第2のプラスチックロールとを解いて、前記カソード／電解質ラミネート及び前記アノードラミネートを前記プラスチックシートの上に一体に積層することによって、プラスチックシート／カソード／電解質／リチウムアノード／プラスチックシートの隣接する層を連続的に互いに接触させ、これらの層の間から外来空気を排除して第1及び第2の電極エッジを有する円筒形状の積層セルを得る段階と、

前記エッジの各々へ電流コレクタを付ける段階と、

それぞれの電流コレクタへリードを取り付ける段階と、

前記積層セルへの圧力を維持する段階と、

場合によって前記積層セルを加熱する段階と、

場合によって前記加熱のときに前記積層セルへ真空を加えて前記セルをハーマチックシールする段階と、

を有し、前記カソードシートが、

フレキシブルな非アクティブポリマー基材とこの基材の上に配置されたアクティブカソード材料の層を有し、前記基材が場合によって前記基材の長手方向のエッジに沿ってコーティングされていない周縁を含んでおり、前記リチウムソリッドポリマー電解質が、

少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともにリチウム塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する基礎ポリマー材料と、

前記リチウム塩と、

直径で <0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び少なくとも約 $100\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有する無機フィラーと、

直径で <0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するリチウムイオン伝導性材料と、

の混合物から成り、前記リチウムアノードシートが、電流コレクタの上に配置された $0.1 \sim 100$ マイクロメートル厚のエレメントアノード材料の層を有し、電流コレクタが、

電流コレクタの上に配置された $0.1 \sim 100$ マイクロメートル厚のエレメントアノード材料の層を有す約 $1 \sim 10$ マイクロメートル厚の金属電流コレクタと、

約 $0.5 \sim 50$ マイクロメートル厚のポリマー基材とこのポリマー基材の上に配置された約 1 マイクロメートル厚までの金属層とを有する金属化されたポリマー電流コレクタと、

から成るグループから選択される方法。

【請求項80】 前記押し出しする段階が、前記基材の長手方向のエッジに沿って前記基材上の周縁が覆われないで残るように、前記カソードシートの上へ前記ソリッドポリマー電解質コンポジションの均一な薄い層を押し出しする段階を有する請求項79に記載の方法。

【請求項81】 前記積層セルを加熱する段階と、場合によってこの加熱の

ときに真空を加える段階とを有する請求項79に記載の方法。

【請求項82】 バッテリー用の薄いフィルムの電極／電解質ハーフエレメントを製造する方法であつて、

薄いフィルムのコンポジット電極のシートと薄いフィルムのソリッドポリマー電解質のシートを一体に積層してラミネートを形成する段階と、

場合によって前記ラミネートを加熱する段階と、

場合によって前記加熱のときに前記ラミネートに真空を加える段階と、

を有し、前記コンポジット電極が0.5～50マイクロメートル厚のフレキシブルなプラスチック基材の上に配置された0.1～100マイクロメートル厚のポリマーコンポジット層を有し、前記ポリマーコンポジット層が ≤ 0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズを有するアクティブ電極材料と、少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともに金属塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する基礎ポリマー材料と、前記金属塩と、直径で < 0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズと少なくとも約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する無機フィラーと、直径で < 0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するイオン伝導性材料との混合物から成り、

前記ソリッドポリマー電解質が25℃あるいはそれ未満で 1×10^{-4} S/cm以上の伝導性を有し、また、少なくとも一つのイオン伝導性ポリマーを有するとともに前記金属塩と組み合わせたときに25℃で少なくとも約 1×10^{-5} S/cmの初期伝導性を有する第2の基礎ポリマー材料と、前記金属塩と、直径で < 0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズと少なくとも約 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する無機フィラーと、直径で < 0.1 マイクロメートルの平均粒子サイズ及び25℃で少なくとも 2×10^{-3} S/cmの初期イオン伝導性を有するイオン伝導性材料の混合物から成り、前記第1及び第2の基礎ポリマー材料が同じ又は異なっている方法。

【請求項83】 前記積層する段階が前記薄いフィルムのコンポジット電極シート及び前記薄いフィルムのソリッドポリマー電解質シートをローラーロールワインディングする段階を有する請求項82に記載の方法。

【請求項84】 前記ソリッドポリマー電解質シートが予備硬化され、押し

出されたポリマー電解質コンポジションである請求項 83 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

関連出願の相互参照

この出願は、1999年9月2日出願された「ソリッドポリマー電解質(Solid polymer Electrolytes)」という名称の米国特許願No.09/388,741に関係し、その明細書はここで文献援用されている。

【0002】

発明の背景

発明の分野

この発明は、ソリッドステート電気化学セル、特に、超薄のラミネート状電池を形成するために非常に薄い電極と電解質の構造を有する高エネルギー密度のセルの製造に関する。この発明は、また、そうした電気化学セルを含んだリチウムポリマー電解質電池及びその製造方法に関する。

【0003】

従来技術の説明

再充電可能なリチウム電池は世界中で熱心な研究の対象となっている。これは、国際市場において携帯型の電子装置が急速に普及しているためである。現状のリチウム電池は、負電極すなわちアノードとしての炭素電極と、正電極すなわちカソードとしてのリチウム化金属酸化物（リチウム化(lithiated)コバルト酸化物、リチウム化ニッケル酸化物、リチウム化マンガン酸化物あるいはこれらの混合物など）、二つの電極を分離して、それらが電氣的に短絡するのを防止する微小孔のポリプロピレンあるいはポリエチレンのセパレータ、電解質としてのリチウム塩を含んだ液体有機溶剤を使用しているリチウムイオン電池である。電解質は通常はセパレータ材料の中に吸収されており、大きなイオン伝導性（ 10^{-3} から 10^{-2} S/cm）とセル間イオンマイグレーションを有している。これらの電池は市販されており、特に、携帯式のコンピュータや携帯電話、カムコーダで一般的に使用されている。リチウムイオン電池の比エネルギー及びエネルギー密度は通常は約125Wh/kg及び260Wh/lである。通常は、電池パッケージ（ハードプラスチックケースの中）は個別のセルよりもエネルギー密度がずっと

と低い(20%低い)。このバッテリーのサイクル寿命(バッテリーを再充電可能な回数)は約500から800サイクルであり、月当たりの自己放電(すなわち、使用しない状態での容量の損失)は約10%であり、エネルギーのワット時間当たりのコストは約1ドルである。これらのバッテリーは高速で製造することができる。このバッテリー技術は非常に商業化されているが、安全性に多くの疑問点がある。クラッシュテストや高温テストを行ったセルは爆発したり発火したりすることが知られている。

【0004】

上述したシステムの派生物はリチウムイオンポリマー電解質バッテリーである。電極の化学反応は同じであるが、この場合の液体電解質(電解質の重量で最大70%まで)が微小孔ポリプロピレンセパレータの代わりにポリマー膜の中に吸収されている。これは、電解質溶剤を吸収する媒質としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)ポリマーを利用したベルコア(Bellcore)の米国特許第5,296,318号に基づいている。皮肉なことに、PVDFは非伝導性であり、従って、その機能は、水分を保持するスポンジと同じように、その構造の中に液体有機溶剤を保持することだけである。この技術はポリマーの中に吸収された電解質溶剤を使用しているため、高速でセルを製造することが困難である。この技術の自動化は非常に困難である。このタイプのバッテリーに対するエネルギー密度(重量的及び体積的)は既存のリチウムイオンバッテリーよりも小さいと考えられており、サイクル寿命はあまり良くなく、セルのコストはワット時間当たり数ドルである。リチウムイオンポリマーセルの物理的形態は大いに推奨できる特徴であるが、今日では、フラットなプリズムのようなセルだけが一般的に製造されている。

【0005】

再充電可能な別のリチウムバッテリーシステムは負電極として炭素の代わりにリチウム金属を使用している。従って、炭素に比べて金属リチウムの比容量が非常に大きいために、このシステムのエネルギー密度は著しく増大可能である。再充電可能なリチウム金属バッテリーに対して、文献では200から250Wh/kgの重量比エネルギー密度が報告されている。リチウム金属アノードバッテリーは新しいものではない。リチウム金属と非水性有機電解質と正電極とを使った再充電できない一次バ

ッテリは、リチウム金属が液体有機溶剤の中で熱力学的に不安定であって、溶剤と非可逆的に反応するという事実にもかかわらず、過去25年間にわたって多くの分野で使われてきた。負電極としてのリチウム金属、正電極としてのインターカレーションあるいはインサージョンコンパウンド、及び非水性有機電解質を使用した二次バッテリーは1970年代から1980年代にわたって熱心な研究の焦点であった。しかし、再充電可能なシステムでリチウムを使用するときの問題は、これらの溶剤中におけるリチウムの不安定さのために、溶剤とのリチウムの化学反応を埋め合わせるには、通常は3から5倍の非常に多くのリチウムを必要とすることである。さらに、有機溶剤電解質中のリチウム金属バッテリーのサイクル寿命は200サイクル未満である。充電及び放電のときのリチウムのメッキ及び剥離によって非常に大きな表面積の多孔質堆積が行われ、電解質に関するリチウム金属の活性が増大する。この反応は非常に発熱性であり、加熱されるか短絡するとセルは発火する。リチウムアノードのサイクル効率を改善するために、電解質への変更やリチウム反応性がより低い合金を研究することによって多大な努力が費やされてきた。バッテリーの温度が臨界値に近づいたときに電気化学反応を停止させる溶融性セパレータや、過充電保護のレドックスカップルなどの安全策がセルの安全性を改善するために組み込まれてきた。

【0006】

また、上述したセルシステムのいずれにおける液体溶剤電解質もしばしば腐食性で毒性があり、セルからこぼれたり漏れたりする取り扱いの困難さを有している。また、過充電及び過放電中や高温時においてアウトガスを発生し、安全性の問題につながる。こうした問題の多くは電極／電解質の界面に関係したものであった。

【0007】

液体電解質に固有の欠点を克服して優れた長期貯蔵安定性を得るために、ソリッドポリマー電解質に関心が持たれている。ソリッド高分子電解質では、イオン移動度は電解質イオンのポリマー鎖上における場所の調整(coordination)を介して、従って、電解質の溶解と塩の分離を促進される。電解質としてイオン伝導性ポリマー膜を用いた全ソリッドステートバッテリーはいくつかの魅力的な特徴を有

している。それは実質的に任意の形状及び寸法に形成することができ、適度にざらざらして漏れがなく、自己放電が小さい。それは薄いフィルムの電力セルや厚いフィルムのエネルギーセルに形成することができ、リチウムアノードを使用すると大きなオープン回路電圧を有しており、自動化された製造法によって製造することができる。これらの特徴は諸特性の独特の組み合わせであり、そうした 배터리が広い範囲の応用において二次デバイスとしても一次デバイスとしても使用できる可能性を生む。

【0008】

ソリッドステート 배터리で使用するために精力的に研究されたポリマーの一つがポリ(エチレン酸化物)すなわちPEOである。これは多数の塩と安定した複合体を形成することができる。室温においては約 10^{-9} から 10^{-8} S/cmの小さなイオン伝導性を有しているために、この材料を用いて調べられた電池は100℃あるいはそれ以上で動作する必要があった。60℃以下の温度でのPEOをベースにした電解質における主要な問題はそれらの大きな結晶性及びそれに関係したイオン移動度の小ささである。近年ではPEO及びPEOをベースにしたポリマーの伝導性を改善するために多くの根本的に異なったアプローチがなされてきており、それが別のポリマーの提案にもつながっている。こうしたアプローチには、ポリマーの修正や新しいポリマーの合成、セラミック材料とのコンポジットポリマーの形成、カチオンのイオン輸送及び移動度を増大させるために可塑剤塩を使用すること、同じくカチオンのイオン特性を増大させるためにポリマー中に可塑化溶剤を使用することなどが特に含まれる。いくつかのレビューにこうしたアプローチが詳しく記述されている。例えば、M.Z.A. Munshi編集の「ハンドブック・オブ・ソリッド・ステート・ステート・バッテリズ・アンド・キャパシタズ (Handbook of Solid State State Batteries and Capacitors)」(World Scientific Pub. Singapore) 1995年の第19章のM.Z.A. Munshiによる「テクノロジー・アセスメント・オブ・リチウム・ポリマー・エレクトロライト・セカンダリ・バッテリズ (Technology Assessment of Lithium Polymer Electrolyte Secondary Batteries)」、R. G. Linfordの編集による「エレクトロケミカル・サイエンス・アンド・テクノロジー・オブ・ポリマーズ 2 (Electrochemical Science and T

chnology of Polymers-2)』(Elsevier Applied Science, London)1987年のA. H
ooper, M. Gauthier, 及びA. Belangerなど。

【0009】

ポリマーの修飾や新しいポリマーの合成によってイオン伝導性はいくらか改善されるが、機械的な特性や品質は劣る。おそらく、この合成の結果得られた既存の最良なポリマーはMEEPとして知られるポリ(ビス(メトキシエトキシエトキシサイド))-ホスファゼンである。これは、リチウム塩と組み合わせると室温で約 10^{-5} S/cmのイオン伝導性を有しているが、機械的的特性は接着剤と同等である。他方において、ブロックコポリマーをベースとした材料が代替物となるかもしれない。例えば、三重機能ウレタン及びリチウム塩で架橋されたPEO-PP
O-PEOは約 10^{-5} S/cmのイオン伝導性を有しているが、堅固で脆すぎて製造が困難である。

【0010】

ポリマーのイオン伝導性と機械的特性を向上させるために、無機の伝導性あるいは非伝導性のフィラーも使われてきた。(PEO)₈・LiClO₄にアルファアルミナを添加した場合、イオン伝導性への影響は無視できるが、100℃における機械的
特性は劇的に向上する。一方、イオン伝導性ベータアルミナなどの他のセラミック材料をPEO-NaIとPEO-LiClO₄の複合体に添加した場合、PEOをベースにした電解質のイオン伝導性は約 10^{-5} まで改善された。別のバッテリー技術においては、表面積の大きなアルミナとシリカをベースとした無機フィラーを用いて、室温におい
るリチウムイオダイドソリッド電解質のイオン伝導性が 10^{-7} から $10^{-5} \sim 10^{-4}$ S/cmへ向上されている(C. C. LiangのJ. Electrochemical Society, Vol.120, 1289
ページ(1973)を参照のこと)。ハイドロ・ケベック(Hydro-Quebec)によって商標LiTFSIが付けられて商品名HQ-115のもとに3Mカンパニによって販売されてい
るリチウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミド、LiN(CF₃SO₂)₂をベ
ースとした可塑剤塩をPEOに添加すると、約 10^{-5} S/cmの伝導性が得られる。

【0011】

ポリマーの伝導性を向上させるための従来の何れのアプローチもこの電解質を利用したバッテリーの室温動作を可能にするようなポリマー電解質の伝導性の適切

な向上は得られていない。従って、ポリマー電解質に可塑化溶剤あるいは低分子量ポリマーを加えることによってPEOをベースにしたポリマー電解質のイオン伝導性を向上させる試みがなされた。その意図はリチウム塩の分離を増強することによってソリッドポリマー電解質中のイオン移動度及びチャージキャリアの濃度を増大することである。一般的に、リチウムイオンも溶剤分子に溶解(solvated)し、イオン移動度の増大に寄与するものと考えられている。低分子量ポリマーあるいは液体有機溶剤を含んだ多くの電解質コンポジットが作成され、一般的な非水性液体電解質の伝導性値に近い室温での大きな伝導性を有することがわかっている。例えば、Kellyら(J Power Sources,14:13(1985))は、ソリッドPEOポリマーに20モルの液体ポリエチレン・グリコール・ジメチル・エーテル・ポリマー(PEGDME)を添加すると、最終の可塑化されたポリマーのイオン伝導性は40℃で 3×10^{-7} S/cmから 10^{-4} S/cmまで増大することを明らかにしている。しかし、この材料の機械的な特性は非常に劣っている。

【0012】

米国特許第4,654,279号(1987年)のBauerらは、エポキシ及びメタクリレートから成るポリマーの熱的な架橋を行い、400MWのPEG中でLiClO₄溶液で可塑化を行うことによって、25℃で 4×10^{-4} S/cmの伝導性が得られることを示している。この特許には、架橋したポリマーの連続したネットワークの機械的保持相と、金属塩と液体PEGのような液体ポリマーとを有するイオン伝導性相とから成る2相の相互貫通ネットワーク(IPN)から成るポリマー電解質が記載されている。

【0013】

これら低分子量ポリマーの多くはそれらの液体溶剤相当物に比べると比較的小さな誘電定数を有しており、従って、可塑化されたポリマー中でのチャージキャリアの数が制限される。この障害を克服するために、エチレンカーボネート(EC)及びプロピレンカーボネート(PC)のような大きな誘電定数の液体有機溶剤がホストポリマーの中に組み込まれて、チャージキャリアの数を増大させるとともにポリマーの室温伝導性を増大させる。これらの有機溶剤を使用して、ポリ(ビニルアセテート)やポリ(アクリロニトリル)、ポリ(ビニルアセテート)、ヘキサフルオロプロペン-ビニリデンフルオライドコポリマー(Viton)など

のポリマーを可塑化することが、Feuillade及びPerche (Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 5, 63ページ(1975年)) によってすでに1975年には行われていた。しかし、これらのポリマーの機械的特性は非常に劣っていて、それらを多孔質マトリックスの中に保持する必要があった。後にArmandは (Proc. Workshop on Li Non-Aqueous Battery Electrochemistry, The Electrochemical Soc. Vol. 80-7, 261ページ (1980))、Vitonを架橋し、PC中で1MのLiClO₄の溶液で可塑化することによって、良好な室温伝導性 (10^{-4} S/cm) と良好な機械的特性を有する系を作った。ポリフッ化ビニリデン (PVDF) とポリアクリロニトリル (PAN) は1980年代の初期に評価が行われ、種々の液体極性溶剤をドーピングして 10^{-3} S/cmの大きな室温伝導性が得られた。そのあと、PVDFはベルコアからの最近の特許 (米国特許第5,296,318号) のテーマとなっている。

【0014】

リチウム塩と複合されたPEOなどの酸素ドナー原子を含んだイオン伝導性マトリックス中でPCを用いることが、1987年10月18日から23日に開催された電気化学学会の秋季大会 (Fall meeting of the Electrochemical Soc.) で本発明者によって発表された論文で初めて発表された。室温でのバッテリー性能データはそのときに発表したが、プロピレンカーボネート／リチウム塩／ポリマー電解質は良好な機械的特性を有していなかった。1980年代の後半から1990年代初期にわたって、第4,792,504号、第4,747,542号、第4,792,504号、第4,794,059号、第4,8080,496号、第4,816,357号、第4,830,939号、第4,861,690号、第4,925,751号、第4,925,752号、第4,935,317号、第4,960,655号、第4,990,413号、第4,997,732号、第5,006,431号、第5,030,527号、第5,057,385号、第5,066,554号を含めた一連の米国特許や欧州特許EP0359524及びEP0411949がMHB Inc. and Hope Industriesに特許された。これらの特許には種々のタイプのポリアクリレートと液体有機溶剤を含んだ相互貫入ポリマーネットワークを作成するために主として光硬化法が記載されている。電子ビーム硬化がIPNを重合するには好ましい方法であるけれども、熱的及び紫外線硬化も提案されている。この背後にある考えはポリマーネットワークの中にPC溶液を含めることであり、従ってPC自身に比べてイオン伝導性を大きくすることである。実際、これは一般的なポリマーネットワークにお

いて実証されており、室温で 2×10^{-3} S/cmの伝導性が得られている。UV光に対して電子ビーム硬化を使用することの利点は、電子ビームは金属成分の中を貫通することができ、従って、インサイチューで完全なプロトタイプセルを製造することができることである。

【0015】

有機可塑剤を添加するとポリマー電解質中の低イオン伝導性の問題を解決する助けになる一方で、それらは必然的に、金属リチウムと接触したときの安定性など他の電解質特性に対して悪い影響を与える可能性のある別の電解質コンポーネントを導入する。液体有機電解質と同様に、可塑化されたポリマー電解質はリチウム金属ポテンシャルにおいて熱力学的に安定ではない。さらに、そうした設計に基づくポリマー電解質は、非常に薄いフィルムの形に製造して、その全体の抵抗、従って、セル抵抗を下げることができない。なぜなら、ポリマーは液体有機溶剤をそのマトリックスの中に保持するだけの十分な強度を有していないからである。そうしたシステムを完全に機能させるためには、それは厚いフィルムをベースにして、そのセル抵抗全体を大きくし、セル中の活性コンポーネントを低減してエネルギー密度を下げなければならない。このタイプの設計における別の問題は、液体を含んだポリマーは、巻き取り機械の中で電極コンポーネントの残りといっしょに巻くことができないことである。なぜなら、ポリマーにストレスが加わると液体がポリマーから外へしみ出すからである。

【0016】

リチウムイオン (Sonyタイプ)、THINFILM (商標名) 鉛-酸 (Bolder Battery Co.)、ニッケル-金属水素化合物バッテリーなどのような先端の市販バッテリーはあまり長いサイクル寿命を有していない。すなわち、数万サイクルである。これは主として、大きな相変化、電極内部で起きるコンポジット構造の分離、効率の悪い材料利用率及び粒子移動、及び充電及び放電のときの膨張及び収縮のためである。しかし、これらのバッテリーはリチウムイオンバッテリーの設計におけるブレークスルーを示しており、比較的薄い電極構造でそれらを使用して従来得られていたよりも大きなサイクル寿命が得られる。大電力応用に対するTHINFILM鉛-酸バッテリーは薄い電極構造と良好な材料利用の良い例である。しかし、電極は数千の

サイクル寿命を達成するには十分な薄さではない。従って、これらのバッテリーの主要な欠点は液体電解質がそのサイクル寿命を必然的に制限することである。

【0017】

リチウムの一次バッテリー電極は、従来は、カソードペーストをニッケルあるいはステンレススチールのガーゼ基材材料の上にカレンダー掛けし、加熱されたローラの間で圧縮することによって製造される。リチウム金属アノードの場合には、ガーゼが基材材料として使用される。基材材料は通常約2から3ミルの厚さであり、アノード及びカソードは一般に5から10ミルの厚さである。アノード及びカソードは微小孔のポリプロピレンセパレータをそれらの間に挟み、ゼリーロール(jelly-roll)法で巻き取られる。通常、ラミネートは非常に厚く、電極の長さは一般的なAAサイズセルにおいては約2フィートである。数年前入手可能であった再充電可能なリチウム金属アノードバッテリーもこのようにして形成されていた。

【0018】

リチウムイオンバッテリー構造の出現によってこれらの技術は著しく変化した。リチウムイオンバッテリーにおいては、炭素アノードは比較的薄い形で銅 фоль 電極の上に貼り付けられ、リチウム化金属酸化物のカソードがアルミニウム фоль の上に貼り付けられる。アノード及びカソードの基材厚さは約25から35 マイクロメートルの範囲であり、アクティブ電極は約25 マイクロメートルの厚さである。また、一般的なAAサイズセルにおける各電極の長さはリチウムアノードセルのその約2倍である。今日、ゲル電解質リチウムイオンセルにおける電極/電解質コンポーネントの厚さはそれぞれ50から75 マイクロメートルのオーダーである。これは、最適な電極利用や高率の能力(high rate capability)にとつては依然として厚すぎる。金属電流コレクタも使用されるが、重量が加わるだけでなくバッテリーの厚さも望ましくない。市販のセルにおける厚い電極の概念は最大の容量を得るように設計され、一方、厚いゲル状のPVDF電解質は取り扱いが容易である。しかし、このバッテリーの内部抵抗はその液体電解質の相当物よりもなお大きく、従って、バッテリー性能を低下させる。そうした設計で構成されたセルは高速の放電及び充電では使用できない。そうしたセル構造で使用される厚い非

アクティブ基材はバッテリーのエネルギー密度を効果的に下げる。また、この設計ではセルは充電及び放電のときに大きな分極の危険性にさらされる。これは液体溶剤電解質の破壊、従って、容量の損失、サイクル寿命の低下及び安全性の不十分さにつながる。

【0019】

他方において、電気自動車用に設計された既存の鉛酸バッテリーは再充電に適さなくなるまでに約60から80マイルの範囲しか提供できない。従来のリチウムイオンバッテリーはコスト的に効率もよくないし、電気自動車にとって安全でもない。さらに、消費者は一般に電気自動車に対して割高な費用を支払いたくないし、ガソリン自動車を走らせる方がずっと安価である。しかし、バッテリーの価格を下げることで、電気自動車の走行範囲を従来の自動車の走行範囲に近い値まで増加させることができれば、電気自動車は広く利用されるようになるであろう。

【0020】

小さな電子デバイスで使用されているものでも、既存の再充電可能なバッテリーにおける別の問題は、消費者が使用するにはあまり安全でないことがわかっている液体有機溶剤をそれらが含んでいることである。また、特に携帯式電子デバイス中の電解質として有機溶剤を含んでいるリチウムイオンバッテリーでは安全性の問題について多くの報告がある。リチウムイオンバッテリーはいつい過充電が許されないために、特殊な充電回路を必要とする。また、それらは、セルが満充電に達したときに再結合反応が優勢になって電解質がけっして分解しないようになっているニッケル-カドミウムバッテリーなどのような組み込み化学メカニズムがない。液体有機電解質セルにおいては、再結合メカニズムがなく、セル電解質は過充電では急激に分解を始め、望ましくないガス種の発生につながる。

【0021】

この分野における文献の多くにおいて、ポリマー電解質バッテリーは非常に薄いフィルムの形に形成できるとともにフレキシブルにできることが報告されている。しかし、液体有機溶剤を有するポリマー電解質を含んだバッテリーは主としてセルの方向性に関係した問題のために実際には時間が経過すると性能が落ちる。垂直に立てられたバッテリーでは液体溶剤がセルの底部へ移動するであろうし、電極

の底部と上部では伝導性が異なるために充電及び放電のときにセルの高さ方向に沿った電流は違ってくるであろう。充電及び放電の能力が劣るために、こうしたセルはあまりサイクル寿命が長くないし、容量が落ちる。

【0022】

3元系である $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 及び $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ に基づいたガラス状電解質はバルク電解質に対して室温で約 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 及び $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ のリチウムイオン伝導性をそれぞれ有する。この電解質は非常に堅くて脆いために、通常は連続した均一な厚さを実現するために非常に薄いフィルムに蒸着された形で使用される。

1 マイクロメートルから数 マイクロメートルの電解質厚さを有する薄いフィルムのガラス状電解質に基づいたリチウムイオンバッテリーは、室温において平方センチ当たり数十から数百マイクロアンペアの電流密度を有している。都合の悪いことに、こうしたバッテリーの製造には非常に複雑な蒸着装置が必要とされ、大きなセルの製造性や性能はいまだに立証されていない。

【0023】

イオン伝導性や機械的強度、安全性及び化学的安定性を改善するため、及びポリマー電解質の合成を簡単化あるいは改善するために用いられてきた従来の技術は、すべて一つあるいはいくつかの重大な欠点を有している。その結果、例えば、再充電可能なリチウムバッテリーのリチウム金属アノードで使用するのに適した室温伝導性ポリマー電解質は今日もなお存在しない。室温あるいはそれ未満での電気化学セルの性能を改善するために、室温あるいはそれ未満で良好なイオン伝導性を有するポリマー電解質を有する電気化学セルが必要とされている。エネルギー密度を犠牲にすることなく電解質の中に有機溶剤を使わないより薄いコンポーネントバッテリーが強く要望されている。

【0024】

発明の概要

本発明は請求項に記載されている。この発明による新しい全ソリッドステートのラミネート状電解質セル、アノード、カソード、電極及びハーフ電極、バイポーラユニット、バッテリー及び方法は、従来の電気化学デバイスやそれを製造する方法に関する多くの困難や欠点を克服している。この発明のいくつかの好ましい

電気化学セルやバッテリーは、従来のポリマー電解質及び電極を用いた電気化学デバイスで一般的な比電力やサイクル効率、容量利用に関する動的な制約の多くを受けない。動的制約とは例えば分極損失につながる高率での放電が起きないことである。この発明のいくつかの実施の形態におけるセルやバッテリーに使われるリチウムソリッドポリマー電解質は従来のリチウムポリマー電解質に比べてイオン伝導性が高いために、室温及びそれ未満での使用にも適している。これらの新しい電解質は伝導性が高いだけでなく、高速のローラーロール法によって製造するだけの十分な強度を有している。この発明の好ましいアノード、カソード、電極及びハーフ電極、バイポーラユニット、電気化学セル及びバッテリーの一つの利点は、それらが、この発明の好ましい方法に従って高速の押し出し法あるいは蒸着法を用いて製造することができる熱的に安定した乾式のポリマー電解質を使用していることである。

【0025】

既存のリチウムバッテリーの副次的な挙動はシステムの材料や設計に関係した多数の要因によって制限されるが、この発明の好ましい超薄のバッテリーの実施の形態は長い超薄のフィルムのアクティブ及び非アクティブコンポーネントに基づいた非常に薄い電極及び電解質構造を組み込むことによってこれらの欠点を克服している。これによってアクティブプレートの表面積が効果的に増大する。その結果、これらの新しいバッテリーは現在入手可能なソリッドステートバッテリーよりも高い電流流出能力(current drain capability)、低い抵抗、大きなエネルギー容量、低い自己放電率、広い動作温度範囲を有している。この発明のバッテリーは方向性に許容性があり、それらの垂直あるいは水平の配置に関係なく、任意の配置で最適な動作を行う。また、多くの特徴及び利点の中でも、特に、この新しい再充電可能なバッテリーは再充電可能な金属イオンバッテリーでこれまでに入手可能であったものよりも、デンドライトの形成がなく、効率が高く、内部抵抗が小さく、容量利用が大きく、サイクル寿命あるいはサイクル性能が大きく、信頼性が高く安全である。さらに、これらのバッテリーは過充電に対する許容性が高く、悪い種やアウトガスの放出にはつながらない。さらに、この発明の全ソリッドステートのリチウムをベースとしたシステムの実施の形態は既存のリチウムセルで一般

的に使用されるよりもセル中のリチウムの使用が少ない。従ってエネルギー容量が増大するとともにコストが削減される。この発明のこれら及びその他の実施の形態、特徴及び利点は以下の説明や図面を参照すると明らかになるであろう。

この発明の実施の形態を詳しく説明するために、ここで添付図面を参照する。

【0026】

実施の形態の詳細な説明

この発明は現状のバッテリーや電気化学セル、電極、パイポーラ電極及びソリッドステート電解質では満たすことのできない要件の多くを満たすことのできる新しい電源技術を開発している。ソリッドステート電気化学セル、特に、超薄のラミネート状バッテリーを形成するために非常に薄い電極及び電解質構造を有する高いエネルギー密度のセルを製造する方法を以下で詳しく説明する。また、そうした電気化学セルを含んだポリマー電解質バッテリー、特に、再充電可能な全ソリッドステートリチウムポリマー電解質バッテリーを製造する方法も記載されている。

【0027】

薄いフィルム状のソリッドポリマー電解質

非常に薄い低抵抗のポリマー電解質フレキシブルフィルムは1999年9月2日に出願された関連の米国特許願No. 09/388,471に記載されているようにして、または、以下に例示的に記載されているようにして調製される。

【0028】

例1

基礎ポリマー材料とリチウム塩を適当な液体有機溶剤（無水）の中に溶解してポリマー溶液を形成する。リチウム塩はリチウムヘキサフルオロフォスフェート（ LiPF_6 ）、リチウムパークロレート（ LiClO_4 ）、リチウムテトラフルオロボレート（ LiBF_4 ）、リチウムヘキサフルオロアルセナート（ LiAsF_6 ）、リチウムテトラクロロアルミナート（ LiAlCl_4 ）、リチウムトリフルオロメタンスルフォナート（ LiCF_3SO_3 ）、リチウムメチド（ $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ）又はリチウムビス（トリフルオロメタンスルフォニル）イミド（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）であることが好ましい。基礎ポリマー材料は少なくとも二つのポリマーを含んでいることが好ましい。第1はイオン伝導性ポリマーであり、そのモノマは電子の孤立対を有するヘテロ

原子を有しており、ポリマーをリチウム塩と混合したときに金属塩の金属イオンが伝導のときに付着したり間を移動したりする。第2のポリマーはイオン伝導性に関してより不活性であり、薄いフィルムのようにしたときに第1のポリマーよりも強い。ポリマーの各々を薄いフィルムの形にしたときの伝導性を測定した。第2のポリマーはポリエステル (PET)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリカーボネート (PC)、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、又はそれらのポリマーと同じような安定性及び強度特性を有する他のポリマーであることが好ましい。第2のポリマーは超薄のフィルムで製造したときに最終のポリマー電解質の基本的なバックボーンあるいは強度を与える。しかし、第1のポリマー材料がポリマー電解質に十分な強度を提供する場合には、基礎ポリマー材料のコンポジションに第2のポリマーを含める必要はない。同様に、第2のグループから選択されたポリマーが必須であるフィルム強度の要件を満足するだけでなくポリマー電解質に所望のイオン伝導性も与える場合には、第1のグループと異なるポリマーを基礎ポリマー材料のコンポジションの中に含める必要はない。基礎ポリマー材料のコンポジションは第1のポリマーが約1%から99% (前記基礎ポリマー材料の重量で) であり、残りは少なくとも一つの他のポリマーから成っている。

【0029】

次に、非常に表面積の大きい無機フィラー、すなわち、 <0.05 マイクロメートルの平均粒子サイズと少なくとも約 $100\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有するフェュードシリカ (fumed silica) あるいはアルミナを最終のソリッドポリマーコンポジションの体積で約0.1~60%の範囲の濃度でしっかりと分散させて、無機フィラーを有するポリマー材料を鋳造した (cast) 薄フィルムの機械的な安定性及びイオン伝導性を向上させる。このポリマー混合物に対して、さらに、 <0.1 マイクロメートルの粒子サイズと室温で少なくとも $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有する細かく分散されたイオン伝導性材料を加える。イオン伝導性材料はリチウムイオン導体であり、最終のコンポジションあるいはコンポジットの体積で0.1~80%を占めていることが好ましい。リチウムイオン導体はリチウムイオン伝導性サルファイドガラ

ス、あるいはリチウムベータアルミナやケイ酸塩などのセラミックイオン導体あるいは大きなリチウムイオン移動度を有する他のイオン伝導性材料であることが好ましい。サルファイドガラスは極めて吸湿性を有し、最終のリチウムバッテリーの性能に影響する可能性があるため、これらの構成要素は不活性雰囲気中で混合するように注意する。可塑剤リチウム塩と無機フィラーとガラスあるいはセラミックのリチウムイオン導体を有するこの基礎ポリマー材料は、それをシートフィルム材料に casting して溶剤を蒸発させると、リチウムポリマー電解質バッテリーに対するポリマー電解質を構成する。このコンポジションのポリマー電解質は室温で非常に大きなイオン伝導性を有し、機械的強度も優れている。

別の場合には、塩と無機フィラー、そしてガラスあるいはセラミックのリチウムイオン導体を有する基礎ポリマー材料を互いによく混合し、ホットメルト樹脂プロセスを用いて casting あるいは押し出しする。無機フィラー及びガラスあるいはセラミックのイオン導体のポリマーブレンド中への分散はポリマー及び塩を溶剤の中に溶解させるとき又はポリマーを押し出しするときに行う。いくつかの実施の形態においては、フィラーは0.01 マイクロメートル以下の平均粒子サイズを有する0.1~20%のフェームドシリカあるいはアルミナであることが好ましい。また、ガラスあるいはセラミックのリチウムイオン導体も0.01 マイクロメートル以下の平均粒子サイズを有していて体積で0.1~20%であることが好ましい。

【0030】

例2

1%未満の相対湿度の乾燥した部屋で2gの LiClO_4 塩を4gのPEO (MW 3×10^5) 及び4gのPEG (MW 5×10^6) と混合した。ポリマー/塩の混合物をアルミニウムプレートの上で casting した。材料はソリッドのゲルであり、そのイオン伝導性を測定したところ 5×10^{-5} S/cmであった。別の同じように作成したポリマー/塩の混合物のイオン伝導性を測定したところ 7×10^{-5} S/cmであった。初期のポリマー/塩混合物のベースイオン伝導性を知った上で、2gの表面積の大きいアルミナ及び細かく粉末にした5gの $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ ガラスをポリマー/塩溶液へ加え、そして最終の混合物をアルミニウムプレートの上で casting した。最終材料の伝導性を測定したところ 4×10^{-4} S/cmであった。

【0031】

例 3

2gのリチウムイミド塩を2.1gのイソボルニルアクリレート、0.3gの1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、0.8gのトリメチロールプロパントリアクリレート、8gのエベクリル230と、4gのPEO、及び0.014gのITX及び20体積パーセントのイソプロパノール中に分散された0.14gのイルガキュア (Irgacure) 184光開始剤とを含んだアクリレートモノマあるいはオリゴマと混合した。この混合物のサンプルを薄いシートに鋳造し、IPAを完全に蒸発させ、1000ワットの紫外線を使って硬化した。鋳造したフィルムの伝導性を測定したところ、 4×10^{-5} S/cmであった。鋳造した中間体は非常にフレキシブルでプラスチック状である。次に、非常に表面積が大きい2.6gのアルミナ及び細かく分散された8gのLiI-Li₂S-B₂S₃ガラスをポリマー/塩溶液に加え、そのあと、混合物をアルミニウムプレートの上で鋳造した。溶剤を完全に蒸発させ、UV光を用いてポリマー混合物を硬化させた。最終のポリマー電解質の伝導性を測定したところ 6.5×10^{-4} S/cmであった。

【0032】

例 4

15mlのトリメチロールプロパントリメチルアクリレート、5mlのポリプロピレングリコールジアクリレート、及び15mlのエベクリル230を3gのリチウムイミド、0.5gのイルガキュア184、3gのフェュームドシリカ、及び5gの上述したサルファイドガラスと混合した。この混合物をガラスプレートの間で鋳造して、非常に薄いシートを形成し、UV光を用いて硬化させた。この薄いポリマーシートの伝導性を測定したところ 3×10^{-4} S/cmであった。

【0033】

上述したようにしてフォーミュレートしたポリマー電解質は機械的な品質、伝導性及び機械的強度を落とすことなく非常に薄い形に作成することができる。二つのポリマーから成るハイブリッド設計及び大きな表面積のアルミナあるいはシリカを添加することによって基礎ポリマーの優れたイオン伝導性と機械的強度が得られる上述した方法を導入し、また、可塑剤塩及びイオン伝導性ガラス組成を

基礎ポリマーの中に導入することによってポリマー電解質のイオン伝導性を改善しているために、ポリマー電解質の種々のコンポーネントを選択的に使用することによって1 マイクロメートル以下の薄さを簡単に製造することができる。こうしたポリマー電解質は薄だけでなく、実際にフレキシブルである。そして、この構造の薄さによって、従来のポリプロピレンセパレータの中に吸収された液体電解質で実現可能なものよりも低い抵抗にできる可能性がある。従来のセパレータ材料は少なくとも25 マイクロメートルの厚さであり、溶剤電解質の伝導性は通常は室温で約 10^{-3} から 10^{-2} である。しかし、この新しいソリッドポリマー電解質の有利な設計によれば、液体電解質だけのときに得られる値の少なくとも半分の実効的抵抗を有するより薄いポリマー電解質部分を可能にする。例えば、25 マイクロメートルのポリプロピレンセパレータに吸収されている 5×10^{-3} S/cmのイオン伝導性を有している液体電解質は約0.25オームの実効抵抗を有するが、一方この発明の方法の一つによって製造された 5×10^{-4} S/cmのイオン伝導性を有する1 マイクロメートルのポリマー電解質は約0.2オームの実効抵抗を有している。さらに、ポリマー電解質の薄さのために、フィルムを非常にフレキシブルにできる。上述した例はリチウムアノード及び塩をベースとしているが、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ニッケル、炭素、イオン挿入ポリマー、イオン挿入無機電極、あるいはスズ酸化物アノード材料、及び相当する金属塩をベースとしたこれらと類似のコンポジションやデバイスも満足すべきものである。

【0034】

金属化材料はアルミニウム、銅、ニッケル、亜鉛、炭素、ステンレススチール、アイコネルあるいはアクティブ電極と適合する他の任意の適当な材料であることが好ましい。金属の厚さを小さくしたときの抵抗の変化が、アルミニウム層に対して表1に示されている。

【0035】

表1 アルミニウムの場合の金属厚さを関数とした抵抗

抵抗 (オーム/平方)	金属厚さ (オングストローム)
0.10	3000

0.30	1000
0.37	800
0.50	600
0.75	400
1.00	300
1.50	200
2.00	150
2.50	113
3.00	100

【0036】

金属化されたポリエステル上の銅の厚さを関数とした抵抗が以下の表2に示されている。

【0037】

表2 銅の場合の金属厚さを関数とした抵抗

抵抗 (オーム/平方)	金属厚さ (オングストローム)
0.1	1500
0.2	750
0.3	600
0.4	300
0.5	200
1.0	100

【0038】

各ポリマー基材電極材料は容易に識別可能な異なる特性、及び熱的及び機械的特性を有しており、その使い方によって異なる挙動をする。所望の特性に基づいて適した材料を即座に選択することができる。理想的には、金属コーティングの厚さをできる限り薄く維持する必要がある、一方では同時にその伝導性を非常に高く維持する必要がある。コーティングの伝導性は平方当たり約1.0オーム未満であることが好ましく、好ましくは、平方当たり0.1オーム未満であり、さらに好ましくは、平方当たり0.01オームである。これによって、金属化された基材が

ら電流を流出するときに低抵抗損失が確保される。金属化はポリマー層あるいは基材の一方のサイドのみで行われてもよいが、その両側に設けられていることが好ましい。さらに、金属化は、約1ミリメートル (mm) から約3mmの範囲の幅を有する金属化されていない (非金属化) 周縁を残して行われることが好ましい。金属化がポリマー基材の両側に存在する場合には、非金属化の周縁は、ポリマー材料の両側の同じエッジの上に設けられている。基材にアクティブ材料をコーティングするときには、コーティング材料が周縁ではなく、金属化された部分へ付けられる。こうした基材を使用することによって、電極に対してキャリアグリッドを追加しなくて済む。そのかわりに、金属化されたプラスチック電流コレクタが電極に対するキャリアグリッドとバッテリーのクロージャの両方の目的を果たすことができる。これは大きなコスト的利点であり、非アクティブコンポーネントを減らし、それを軽量化し、さらにバッテリーのエネルギー密度を増大させる。

【0039】

薄いフィルム電極の製造

上述した薄い金属あるいは金属化されたポリマー基材に非常に薄いフィルムアクティブアノード材料及びカソード材料をコーティングして、薄いポリマー電解質電気化学デバイスに対する周知の電極よりも薄い電極構造を完成させる。アノード及びカソードをペーストから通常のカレンダ掛けしても、所望の厚さは得られないであろう。そのかわりに、アクティブアノードあるいはカソード材料を溶剤の中でしっかりと粉碎して粒子サイズを小さくし、次に、基材の上へ直接流し込んで、そのあと予め決められた種々の任意の厚さを有する薄いフィルムに引き延ばす。細かく分割された電極材料をポリマー電解質溶液に混合することが好ましい。

【0040】

例 5

例 4 のポリマー電解質溶液を 20g の V_6O_{13} カソードアクティブ材料、0.7g のアセチレンブラック、及び 20ml のアセトニトリルと混合し、その混合物をジルコニア粉碎媒体を用いて二日間にわたって粉碎した。カソードを薄いフィルムの形 (20 マイクロメートル) にアルミニウムシートの上で直接鑄造し、溶剤を蒸発させ

、乾燥したカソード／ポリマー混合物を電子ビーム照射を用いて硬化させた。

【0041】

アクティブ電極材料／ポリマー電解質のコンポジットを溶剤をベースにしたシステムから鑄造あるいはコーティングするには多くの様々な方法を用いることができる。いくつかの適した方法としては、ナイフコータやドクターブレードコータ、スクリーン印刷、ワイヤが巻き付けられたバーコータすなわちメイヤー(Mayer)ロッド、エアークナイフ(エアードクター)コータ、スクイズロールすなわちキスコータ、グラビュアコータ、リバースロールコータ、キャストフィルムコータ、及びトランスファーロールコータがある。意図する特定の最終結果を得るためには、あるコーティングシステムが他よりも好ましいかもしれない。例えば、基材ウェブの上に過剰に付けて、余分なコーティングを除去し、ウェブの表面上に所望の量を残すようなコータは、通常はナイフコータやドクターブレードコータ、バーコータすなわちロッドコータ、エアークナイフコータ、及びスクイズロールコータである。予め決められた量のコーティングをウェブに付けるコータには、リバースロールコータ、グラビュアコータ、及びトランスファーロールコータがある。これらの方法はいずれも約2から100 マイクロメートルの範囲の厚さの乾燥したポリマー電解質フィルムをコーティングするのに適している。

【0042】

電極／ポリマー電解質のコンポジット材料を付けるための一つの好ましい方法は、電極スラリを細かく分散させた無機及び有機組成と一しょに基材の上に流し込み、次に、様々なワイヤ径を有するワイヤ巻き付けロッド(メイヤーロッド)を用いて所望の厚さの薄いフィルムに引き延ばすことである。異なる径のワイヤによって、ウェットスラリの厚さを制御する。この方法、及びここで説明したその他の電極蒸着法は、これまで、バッテリー業界において電極を製造するために使われることがなかった。これらの方法は極めて均一でピンホールがなく、フレキシブルで超薄の電極材料／ポリマー電解質のコンポジットを非常に容易に得ることができる。2 マイクロメートルから100 マイクロメートル以上の乾燥フィルム厚をこの方法を使って制御することができる。

【0043】

別のコーティング方法は、アクティブ電極コンポジット混合物の各々をそれ自身のエアロゾル混合物の中に組み込み、それぞれの材料の噴霧エアロゾルをフィルム基材のそれぞれ両側へ直接スプレーする。これは、エアロゾルスプレーの箇所を通り過ぎるように高速で基材を移動させつつ迅速に行うことができる。スプレーされたアクティブ電極材料は、その材料が光硬化材料を含んでいる場合には、乾燥又は照射によって硬化される。基材にアクティブ電極材料をコーティングする別の方法はそれぞれの電極材料を基材の両側へ直接蒸着することである。この場合には、ポリマー電解質ブレンドが金属塩を溶解することができ無機材料を分散させることができる液体の光硬化性ポリマーを含んでいることが好ましい。また、電解質混合物の中に有機溶剤を含まなくてもよいことが好ましい。このようにして製造されたポリマー電解質とアクティブ電極／ポリマー電解質コンポジットは1 マイクロメートル未満、さらに好ましくは、約0.2 マイクロメートル以下の最終フィルム厚が得られる。

【0044】

これらより薄い電極構造の一つの利点はバッテリーの他の電極構造において一般的なものよりも放電及び充電のときの膨張や収縮が著しく小さいことである。バッテリー内のポリマー構造（すなわち、金属化されたフィルム基材及びポリマーフィルム電解質）はこれらの現象に順応する必要もある。コンポジットのカソード及びアノード構造はできる限り薄くて滑らかでなければならないから、電極のフォーミュレーションを十分に高速で湿式摩擦粉碎を行うことが望ましい。この場合には、電極フォーミュレーションはアクティブカソードあるいはアノード材料、伝導性カーボン、リチウム塩、溶剤、及び適当なバインダ材料を含んでいて、オーディオやビデオの磁気テープに整合して類似した薄い電極フィルムを得ることが好ましい。コンポジット電極の最終粒子サイズは0.1 マイクロメートル未満であり、好ましくは、0.05 マイクロメートル未満である。これによって、コーティングのときに非常に薄いフィルムと、滑らかな電極ができる。

【0045】

二重金属化された電極構造

図1Bのポリマー基材電極構造のかわりとして、図1Cに示されているように、

アノード60及びカソード20を二重金属化されたポリマー基材13の両側に積層することによって薄いフィルムのリチウムポリマー電解質バッテリー用の二重電極構造25を製造し、バッテリー用の非常にフレキシブルで強い電極構造を得ることができる。二重金属化されたポリマー基材13は、ポリマー基材12及び金属層16a、16bを有している。金属化されていない周縁14a、14bが金属化されたポリマー基材の両側においてアノード60とカソード20の各々に設けられている。図2に示されているような端部と類似したバッテリー端部を形成するために、積層されたポリマー基材の両端に金属がスプレーされる。一重の金属化された電極基材のかわりに二重金属化された基材を用いることによって、電極構造の最終厚さがさらに小さくなり、アクティブ電極厚さに対する基材厚さの比が約0.5未満になり、各アノードとカソード素子に対する表面抵抗は平方当たり0.1オーム未満になる。金属アノードあるいはカソードについては表面抵抗が著しく低くなることは即座に理解できるであろう。

【0046】

アノードとカソードのコンポジット材料を、上述したように超薄の金属の、あるいは金属化されたプラスチックの電流コレクタの上にコーティング、あるいは積層したあと、アノードとカソード素子を薄いソリッドポリマー電解質によって直接コーティングする。図1Cに示されている二重金属化されたハーフセルにおいては、ソリッドポリマー電解質層70はアノード60の上に配置されたところを示されている。ソリッドポリマー電解質の付着は、関連の特許出願第09/388,741号に記載されているように、鋳造や、ホットメルト押し出し、ホットメルトプレス、及びスプレーなどを含めた種々の蒸着方法を用いて1工程作業で行われることが好ましい。

【0047】

バイポーラ電極構造

ポリマー基材を用いたさらに別の電極構造は薄いフィルムのパイポーラ素子である。バイポーラ構造は「金属化されたポリマー基材」というタイトルを有する以前の節で説明し図1Cに示されているものと同じポリマー材料から成る二重金属化された基材の両側にアノードアクティブ素子及びカソードアクティブ素子を

積層することによって製造される。しかし、好ましいバイポーラ構造のためには、図3に示されているバイポーラユニットにおけるように、アクティブ電極に対して不活性なカーボンブラックや金属素子などの伝導性材料がポリマー基材に添加される。伝導性材料は基材のポリマー材料全体にわたって分散されている。これによって、バッテリー用の非常にフレキシブルで強い電極構造が得られる。電極層は0.1から100 マイクロメートルであることが好ましい。バイポーラ構造にはコンポジットのアクティブカソードあるいはアノードは基材素子の上にスクリーン印刷されることが好ましいが、アクティブ電極コンポジットを付けるための上述した方法のどれかを使用することもできる。

【0048】

ハーフエレメントアノード

アノード材料を非常に薄い金属化されたプラスチックあるいは金属の電流コレクタの上に蒸着することによって、アノードエレメントの層から構成された強くフレキシブルなハーフエレメントアノードが製造される。リチウムポリマー電解質バッテリーに対しては、このアノードハーフエレメントはアルミニウムあるいはニッケルで金属化されたプラスチック基材の上へ直接、あるいは、金属電流コレクタ（これもAlあるいはNi）の上に連続工程で直接に蒸発あるいはスパッタされるリチウム金属である。プラスチック基材の所望の厚さは0.5から50 マイクロメートルであり、金属層の所望の抵抗は平方当たり0.1オーム未満であり、リチウムデポジットの所望の厚さは0.1 マイクロメートルと100 マイクロメートルの間、好ましくは、0.1~10 マイクロメートルの間である。リチウムのかわりに別のエレメント電極材料に置き換えて別のタイプのアノードバッテリーを形成することができる。このようにして製造されたリチウムアノードは超薄でフレキシブルであり、取り扱いが容易で、歪まず、より強く、比較的安価である。また、決められたバッテリー容量を必要とする特殊な用途のために設計されるリチウムポリマー電解質バッテリーで使用されるリチウムアノードコンポジションの中に単位面積当たり正確な容量を作り込むことができる。この特徴は、リチウム金属フォイルアノードでは不可能である。この強い金属化されたポリマーstrippによれば、リチウム電極に歪みあるいは損傷が発生しないようにセルコンポーネントを

巻くことが可能である。ポリマー材料を貫く金属バンディングを使用してリチウムをタブ(tab)することによって、薄いフィルムのリチウムだけを使用する場合よりも大きな強度が可能となる。さらに薄いリチウム金属を望む場合には、金属化されたプラスチック電流コレクタの上へそれを直接蒸発することが好ましい。ポリマー材料はタピングや巻き取り工程のときに強度を提供し、また充電や放電のときのリチウムのメッキや剥がれ動作のときにバックボーンを与える。

【0049】

基材材料として非常に薄い金属化されたポリマーフィルム（例えば、1 マイクロメートル）で設計された非常に薄いフィルムバッテリー電極／電解質構造はいくつかの重要な利点を有している。それらは、低い温度で効率的に動作可能な低抵抗セルを製造することを可能にし、材料利用が著しく改善され、より大きなエネルギー効率と安全性を伴う低分極が実現され、バルクのバッテリーシステムから数万サイクルという無比のサイクル寿命の可能性が提供される。

【0050】

ソリッドポリマー電気化学セル及びバッテリー

この明細書の他の箇所及び米国特許願第09/388,741号の中に記載されている非常に薄いソリッドポリマー電解質を非常に薄い電極エレメントと組み合わせて使用することによって、様々な超薄のソリッドステートリチウムポリマー電解質電気化学セルを製造することができる。そのフレキシブルさや薄さのために、より好ましい電気化学セルのあるものは適合構造を有する。単純な電気化学セルの製造では、図2に示されているように、アノードハーフセルをカソードハーフセルで積層し、少なくとも 10^{-3} から 10^{-4} S/cmの初期伝導性を有するソリッドポリマー電解質の層をハーフセルの間に設置する。セルはソリッドポリマー電解質を有する限り薄い不活性なバッテリーコンポーネントを使用してもよい。そうした設計の一つでは、超薄のプラスチックあるいはポリマーの基材の両側にアノード素子とカソード素子が積層されて、図3に示されているように好ましい超薄の非常にフレキシブルな電極が得られる。別の場合には、多数の層が図4に示されているようにいっしょに巻かれる。非常に薄いフィルムの形に製造されたポリマー電解質が薄いフィルムのアノード及びカソード電極といっしょにきつく巻

かれる。それぞれの薄いフィルムセルコンポーネントが積層されたら、出来上がったセルを約2時間にわたって約60～80℃まで加熱することが好ましい。これによって、電極／電解質の界面が向上し、界面の接着がよくなり、サイクル性が改善する。

【0051】

非常に薄いフィルムのアクティブ及び非アクティブコンポーネントに基づいて全ソリッドステートバッテリーを設計することによって、アクティブプレートの表面積を効率的に増大させることができる。その結果、バッテリーは電流流出能力が大きくなり、低抵抗であり、エネルギー容量が大きく、低自己放電であり、動作温度範囲が広く、デンドライド形成がなく、効率高く、容量利用が高く、サイクル寿命が長く、信頼性がよく、安全である。この新しいソリッドポリマー電解質ではリチウムデンドライドが形成される機会が少ないために、セパレータ及びイオンキャリアとしての非常に薄いポリマー電解質膜（例えば、1～10マイクロメートル）が実現できる。こうしたバッテリーは悪い種やガスを放出することなく過充電を許容できる。さらに、バッテリー設計が基材材料として非常に薄い金属化されたポリマーフィルム（例えば1 マイクロメートル）を利用しているときには、エネルギー密度は現状のリチウムイオンバッテリーに対して少なくとも100%は改善する。特に望ましい薄いフィルムのリチウムポリマー電解質の再充電可能なバッテリーは超薄フィルムの金属化された約0.5～50 マイクロメートル厚のポリマー基材を有している。この基材は0.5 マイクロメートル未満の厚さを有する非常に薄いフィルム電極及びソリッドポリマー電解質構造と組み合わせて使用される。ポリマー基材層の上の金属層の厚さは金属層の予め決められた所望の伝導性に従って選択される。金属層は約1 マイクロメートルまでの範囲である。多くの応用に対して好ましい厚さは約0.01 マイクロメートル以下である。

【0052】

再充電可能なリチウム薄フィルムポリマー電解質バッテリー

例6

例5のカソードを使用してリチウムバイポーラバッテリーを作った。カソードの10×10cmのシートを切断し、例4のポリマー電解質の薄い層（10 マイクロメー

トル) をカソードの上に直接鑄造し、溶剤を完全に蒸発させ、カソード／予備硬化されたポリマー電解質をUV光を用いて硬化させた。次に、カソード／ポリマー電解質を裏側で、1ミルの厚さの同じ面積を有するリチウム金属フォイルで積層してバイポーラプレートを形成した。上述した方法で形成した二つのバイポーラプレート、及び二つのリチウム及びカソードの二つのハーフプレートを一体に積層し、10Vのバイポーラバッテリーを形成した。個々のセルコンポーネントを積層したら、出来上がったセルをポリマー電解質の融点のすぐ上まで加熱することが好ましい。これによって、電極／電解質の界面が向上し、界面の接着性がよくなりサイクル性が改善される。このバッテリーを室温で100mAで放電させ、一度に10秒の時間にわたって1Aのパルス電流が得られた。

【0053】

先に例示したように全ソリッドステートコンポーネント及びポリマー電解質で製造されたバッテリーは、少なくとも 10^{-4} から 10^{-3} S/cmの室温におけるイオン伝導性を実証しており、使用時に少なくとも150℃までの高温でより安定であり、過充電のときにアウトガスを発生せず、ソリッドステートであるために自己放電が非常に小さく、システムの中に溶剤を用いていないために漏れがなく、分解する液体が存在しないために過充電に対して非常に許容性があり、従って非常に安全である。

【0054】

ここに記載されている設計の一つによる超薄バッテリーは過充電に対して許容性が優れており、悪い種やアウトガスを放出しない。これは、ポリマー電解質がソリッドステートであるという事実によって提供される。ソリッドポリマー電解質の中には液体の溶剤が存在しないために、本発明人はソリッドポリマー電解質を用いたバッテリーでは過充電によってガス反応を伴わないことを観測している。そのかわりに、ポリマーは劣化して結晶性堆積物になるだけである。従って、そうしたソリッドポリマー電解質から構成されたバッテリーはその液体電解質相当物よりも安全である。

【0055】

さらに、こうしたバッテリーのリサイクルはリチウムイオンバッテリーのリサイク

ルよりも比較的簡単であると予想される。これは、特に、これらのバッテリーを携帯式電子装置、通信、及び大量電気輸送で使用するときには環境的大きな利点である。また、この新しいバッテリー技術はより大規模な試験によって、液体有機溶剤を含んだ従来技術のバッテリーよりもより安全なことが期待される。ポリマーバッテリーは可燃性のリチウム金属を含有しているという事実にもかかわらず、リチウム金属の可燃性を伝搬させるバッテリー中の液体有機溶剤がないという事実、そしてリチウムは金属化されたポリマー及びバッテリーの他のコンポーネントによってしっかりと積層されているという事実によって、リチウム金属の可燃性は制限される。化学作用に毒性の化合物がなくバッテリー中に腐食液がないため（例えば、ニッケル-カドミウム及びニッケル金属水素化物バッテリー中の腐食剤、鉛酸バッテリー中の硫酸、リチウムイオンバッテリー中の有機溶剤）、このバッテリーは従来の多くのバッテリーシステムよりも取り扱いやリサイクルが比較的容易であり、より安価であることが期待される。大量使用では、リチウムは高価な素子であり、鉛、ニッケル、又は炭素のように豊富には供給されないことから、これらのバッテリーは最初からリサイクルすることが避けられない。これに比べて、リチウムイオンバッテリーは8年前に登場したあと、最近になってリサイクルが議論されているだけである。この新しいリチウムポリマー電解質バッテリーを大量に使用する場合には、この新しい技術のリサイクルによって世界の人口問題に対して経済的及び環境的に重大な差が生じるであろう。本願発明者は少なくともバッテリーコストの少なくとも20%がリサイクルによって回収されると見積もっている。これは、特に市場が大量輸送用途及び広範囲な電子製品の利用が普及して成熟すれば著しいコスト節約である。

【0056】

超薄バイポーラバッテリー

アノードハーフセル、カソードハーフセル、及びその間に配置された少なくとも一つのバイポーラプレートで、さらに薄い再充電可能なソリッドポリマー電解質バッテリーを製造することができる。バイポーラバッテリーはアノード及びカソードの両方に対して共通の電流コレクタを有しており、各セルからの電流コレクタの一つを使用しなくてよい。例えば、リチウムあるいはカソードハーフセルは少

なくとも 10^{-3} から 10^{-4} S/cmの初期イオン伝導性を有するこの新しいポリマー電解質コンポジションの層を有しており、少なくとも一つのイオン伝導性コンポーネントの基礎ポリマー材料、リチウム塩、ポリマー電解質の中に分散された0.05 マイクロメートル未満の平均粒子サイズ及び少なくとも $100\text{m}^2/\text{g}$ の表面積を有するアルミナなどの大きな表面積の無機フィラー、及びこれもポリマー電解質の中に分散された0.1 マイクロメートル未満の平均粒子サイズを有するリチウムイオンガラス導体を含んでいる。各バイポーラユニットは一方のサイドに上述した超薄ポリマー電解質の層も有している。このようにして、これらアノード電流コレクターカソード／ポリマー電解質バイポーラユニットを多数組み合わせ、マルチセル／マルチ電圧バッテリーを形成することができる。端部のセルは、バイポーラユニットのどちらかの端部に設けられた単一のアノード／電流コレクター及びカソード／電流コレクターハーフセルである。バイポーラハーフエレメントは、スプレー蒸着あるいはスクリーン印刷を用いて電極コーティングと電解質コーティングを形成することによって、長方形のユニットにすると最良の製造ができる。この種の設計は、特に、フレキシブルなポリマー電解質バッテリーなどの全ソリッドステート設計に対して即座に適用可能である。バッテリーは長方形のプリズム状モジュールで積層することができるし、あるいは、次のセクションで詳しく記述するように、このスタックをゼリーロールのように巻いて、個々のセル電圧よりも高い電圧の円筒状バッテリーを形成することができる。必要に応じて、コンポーネントを巻かれたあるいは円筒状の形状に積層したり、ジグザグあるいはコンサーティーナ形状に積層することによって、超薄バッテリーアセンブリを修正することもできる。また、巻いたあとに円筒形状を平坦にして、楕円形状にするかフラットな長方形のクーポンを単に積層してフラットセルを形成してもよい。

【0057】

液体有機溶剤電解質を組み込んだ通常のリチウム金属セルについて上述したリチウムの過剰分を減らすことによって、また、非アクティブ基材の上に蒸着された非常に表面積の大きい電極をバイポーラ構造といっしょに組み込むことによって、バッテリーのエネルギー密度を従来利用できなかったレベルまで増大させることができる。

【0058】

超薄の巻き付けバッテリー

アノード310、固体ポリマー電解質フィルム311、及びカソード312から成る三つの主要ウェブを図4に示されているように巻いて、リチウムポリマー電解質バッテリー315を形成する。また、層を一体にきつく積み重ねるか積層してもよい。巻くことによって層の間の空気が除去され、また、層の間に連続した接触が形成され維持されるために、きつく巻いた構造が好ましい。巻き始めの電氣的短絡を避けるためには巻くときに注意することが重要である。これは各層の始まりを互い違いにするか、ずらすことによって容易になる。プラスチックフィルム326の上に蒸着された伝導性の金属化層は端子にするために直接接合するには薄すぎる。従って、巻かれたラミネートは「バッテリー/コンデンサハイブリッド」と同じように、エッジ316でテープが張られる。そして、次に両側が開放されたトレイ（図示されていない）の中でストラップされる(strapped)。これによって、バッテリー315の両側の端部317、318へアクセスして、ロールの端部をスクーピング(schooping)、すなわち、まず亜鉛含有量が高いはんだ（硬い材料）、そしてそのあとに通常の軟らかい「Babbitt」エンドスプレーはんだ（90%スズ、10%亜鉛）で金属スプレーすることができる。ロール端部の最初のエンドスプレーによって、金属化された表面を引っ掻き、よりよい電氣的及び機械的接触を形成するためにトラフを形成する。きつく巻いて、個々の層の間隔をずらせることによって、亜鉛がアクティブコンポーネントの中へ進入するのを防止する。また、エンドスプレーのこの組み合わせによって、最終の端子とのよりよい接触接着が可能になる。エンドスプレーは薄い層をすべて一体に接続する。その結果、一つだけのリードコンタクトが電極の一端に形成されている円筒バッテリーと違って、フィルムの長さ全体にわたって連続的に接触する。第1のエンドスプレー（硬い材料）は、スクーピングのときの熱伝達を向上させ、ポリマーの収縮を低減し、接触領域における金属化を補強する「ヘビーエッジ」を提供することによって金属化層上の熱容量を増大させるために用いられる。

【0059】

そのあと、アルミニウムのリード（図示されていない）を端部317、318

の各々の上にはんだ付けして最終端子を形成する。次に、バッテリーをエポキシが充填されたプラスチックケースの中に詰め込むか、同じ形に(conformally)コーティングして、セルにかかる圧力を維持するとともに、それを湿気から保護するためにハーメチックシールを行う。この巻かれたラミネートすなわちバッテリーコンデンサハイブリッド315を2から5分にわたって約80℃まで加熱し、界面を改善する。望むなら、エポキシを充填するまえに真空中で加熱し、層の間の接触をさらに改善してもよい。

【0060】

アノード及びカソード素子は二重金属化されたポリマー基材材料の両側に積層して非常にフレキシブルな電極を形成することが好ましい。これに対して、一般的な現状のリチウムイオンバッテリーにおいては、炭素アノードが銅の電流コレクタの両側にカレンダ掛けされる。図4に示されている薄いフィルムフレキシブルバッテリー315においては、リチウムアノード材料322は銅で金属化されたポリマー(例えば、PET)材料323の両側に非常に薄いフィルムで積層あるいはコーティングされ、セルコンポーネントを巻く作業のときにリチウムアノード電極に至みや損傷が起きないようにされる。さらに薄い電極構造を望む場合には、電極材料を金属化されたポリマーの上に直接蒸発することが好ましい。カソードに対しても同じような構造(金属化のために銅以外の例えばアルミニウムなどの特定の材料を使用する場合は除いて)が存在する。巻くまえに絶縁シート325及び金属化されたPET電流コレクタ326によってアセンブリを完成する。

【0061】

ある場合、特に、ロール構造(図4を参照のこと)の端部にタピングすなわち電流リードを設置することができる場合には、アノード及びカソードのコーティングは(図1A～C及び図2に示されているように)周縁を設けて実行することが好ましい。1マイクロメートル未満の厚さの金属化されたプラスチック基材を使用すると、現状のリチウムイオンポリマー電解質バッテリーの基材材料に比べて、セルの非アクティブコンポーネントが著しく減り、従って、バッテリーのエネルギー密度はさらに増大する。一般的な従来技術のリチウム金属アノードバッテリーにおいては、電極厚さに対する基材厚さの比は約0.8から1である。薄いバッテリー素

子を用いて上述したようにして組み付けられたバッテリーにおいては、電極厚さに対する基材厚さの比が0.5未満まで小さくなっていることと、電解質厚さが小さいこと及びゼリーロール構造の上部及び底部におけるデッドスペースが小さくなっていることが組み合わさって、バッテリーのエネルギー密度、レート能力(rate capability)、信頼性、サイクル寿命、安全性が従来のバッテリーに対して著しく改善している。

【0062】

超薄ポリマー電解質バッテリーの高速製造

この新しい薄いバッテリー設計は迅速な自動化された製造方法を用いて従来のリチウムイオンバッテリーよりも低いコストでの大量生産に適している。超薄のフレキシブルなラミネートバッテリーを製造するための高速製造方法は、例5において説明したようなカソードシートをロールに巻いて、次に、カソードロールを巻き取りリールで均一な速度で引っ張りながら、カソードシートの上に上述した固体ポリマー電解質コンポジションの均一な薄い層を押し出しするか、スプレーするか、スクリーン印刷するか、蒸着する。電流コレクタは金属化されたプラスチックのかわりに超薄の金属でもよい。ある実施の形態においては、カソードコンボジットシートは長手方向の両方のエッジに沿って、バッテリーの完成を容易にするためにアクティブ電極材料及びポリマー電解質がコーティングされていない狭い周縁を有していることが好ましい。次に、カソードコンボジットのロールを形成するためにコンボジットが巻き取りリールで連続的に巻かれるときに、ポリマー電解質コンポジションを硬化させる。

【0063】

同様に、アルミニウムあるいはニッケルで金属化されたポリエステルの上にリチウムが蒸着されていることが好ましいフレキシブルなリチウムアノードシートのロールがリールの上に巻かれる。固体ポリマー電解質コンポジションの均一な薄い層をカソードをコーティングする方法と同様にしてリチウム層へ付けてもよい。別の場合には、予備硬化されたポリマー、リチウム塩、フィラー、及びイオン導体の混合物を一つのロールから別のロールへ高速で走行するアノード材料かカソード材料の上へ直接スプレーする。次に、電子ビームを当てて、インサイチ

ユー蒸着されたポリマー電解質を硬化させる。予備硬化されたポリマー電解質混合物のアトマイザは蒸着の厚さを正確に制御するために種々の設定に調節可能なことが好ましい。このようにして、0.2 マイクロメートル未満の固体ポリマー電解質厚さが実現可能である。電極の上に電解質コーティングを蒸着する別の方法は、溶剤をベースにした混合物から電解質コンポジションを鑄造し、次に、リサイクルのために溶剤を蒸発あるいは回収してポリマー電解質の薄い層をあとに残す。

【0064】

次に、カソードコンポジットとアノードラミネートのロールを同時に解きながら二つのシートをいっしょに密着させて一体に積層し、隣接する層（すなわちフレキシブルなカソード基材／カソード／電解質／リチウム／フレキシブルなアノード基材）が連続的に相互に接触し、積層されたセルから外来空気を排除する。別の方法は、押し出しあるいは鑄造によって別にポリマー電解質を形成し、アノード／ポリマー電解質／カソードをローラーロールのラミネートの形に巻くことである。層の間の界面を改善するために、積層されたセルを低雰囲気圧力（真空）の条件下で加熱する。次に、エンドスプレーを円筒セルの各端部へ施して、タブをエンドスプレーへ溶接あるいははんだ付けし、そのあとの使用において積層された層が密着した接触を保つようにするためにセルへの圧力を維持する。エンドスプレーはセルを湿気からも保護する。フィルムコンデンサ製造産業において今日用いられているのと似た高速製造技術を使用して、上述したコンポジションを有する電極材料及び電解質材料を押し出し方法を用いて1 マイクロメートルの厚さ又はさらに薄く製造することができる。これとは違って、基材の上にポリマー材料をスプレーコーティングすることによって、アクティブ電極電解質層を0.2 マイクロメートルの厚さにまですることができる。ポリマー電解質とその中に配置された電極を1分当たり500メートルの速度で0.2から100 マイクロメートルの厚さで大量生産して、薄いフィルムの再充電可能なリチウムポリマー電解質バッテリーを製造することが期待される。強くて薄いシートの形を有する種々のバッテリー素子を連続的にロールツーロール巻き取りする同じような高速製造工程によれば、ラミネート状固体ポリマー電解質バッテリーの製造コストは著しく低減され

る。この高速製造方法の別の重要な利点は従来製造されているポリマー電解質バッテリーにおけるよりもより均一な厚さのピンホールのない電解質層を有するバッテリーが製造されることである。

【0065】

この発明の実施の形態を示して説明してきたが、当該分野の技術者は発明の精神や教示から逸脱することなく、その修正を行うことが可能である。ここで説明した実施の形態は単に例であり、発明を制限するものではない。例えば、リチウム固体ポリマー電解質、リチウムポリマー電解質バッテリー、電極、及びコンポーネントを説明や例において強調したが、この発明の方法やコンポジションは一次及び二次の両方に対して任意のバッテリー化学に即座に拡張することができ、他の優れた性能のバッテリーを提供することができる。ここに記載されている発明の多くの変形や修正が可能であり、この発明の範囲内である。従って、保護の範囲は上で述べた説明によって制限されるのではなく、請求項によってのみ制限される。その範囲には請求項の主題の等価物がすべて含まれている。

【図面の簡単な説明】

【図1A】

金属化されていない周縁と、この周縁上ではないところに設けられたアクティブカソード材料のコーティングとを有する金属化された平坦なポリマーフィルムを示している。

【図1B】

金属化されていない周縁と、この周縁上ではないところに設けられたアクティブアノード材料と固体ポリマー電解質の層を有する金属化された平坦なポリマーフィルムを示している。

【図1C】

バッテリーに対する電極構造の別の実施の形態を示している。

【図2】

図1Aと図1Bのカソードと、アノードと、電解質の各コンポーネントと金属化された端部スプレーを組み合わせたものを示している。

【図3】

薄いリチウムポリマー電解質バイポーラバッテリーセルの層を示している。

【図4】

図1A及び図1Bのものと類似の層を用いた超薄バッテリー用の巻かれた電気化学セルを示している。

【符号の説明】

- 10 アノード
- 12 ポリマー基材
- 14 非金属化マージン
- 16 金属層
- 30 カソード
- 40 ポリマー基材
- 42 マージン
- 50 金属層
- 70 ソリッドポリマー電解質

【図1A】

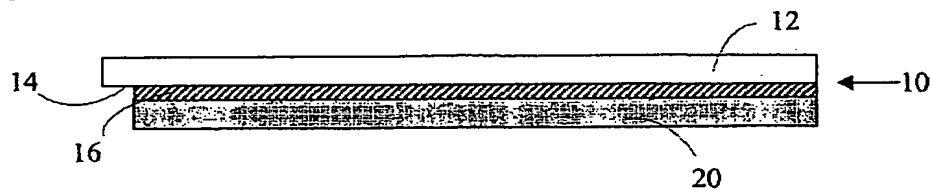


FIG. 1A

【図1B】

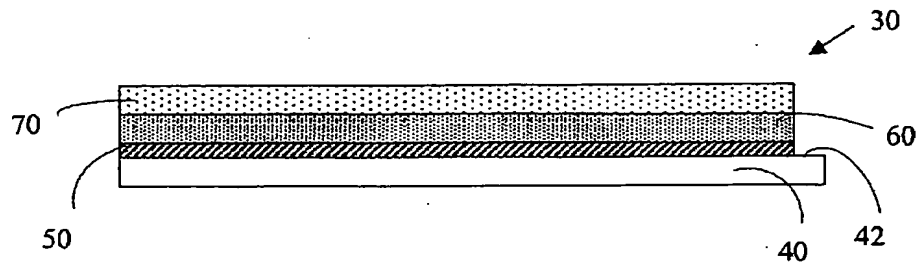


FIG. 1B

【図 1C】

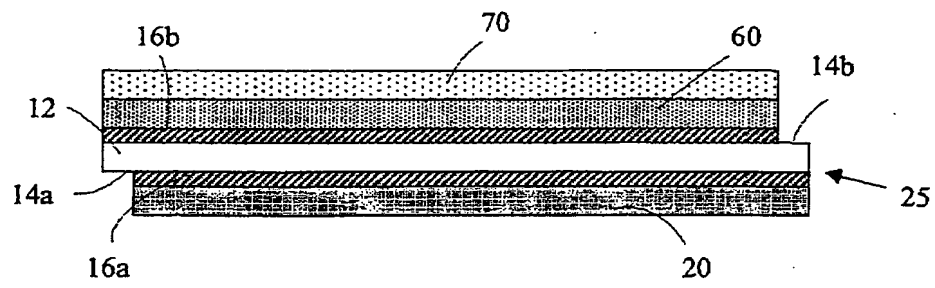


FIG. 1C

【図 2】

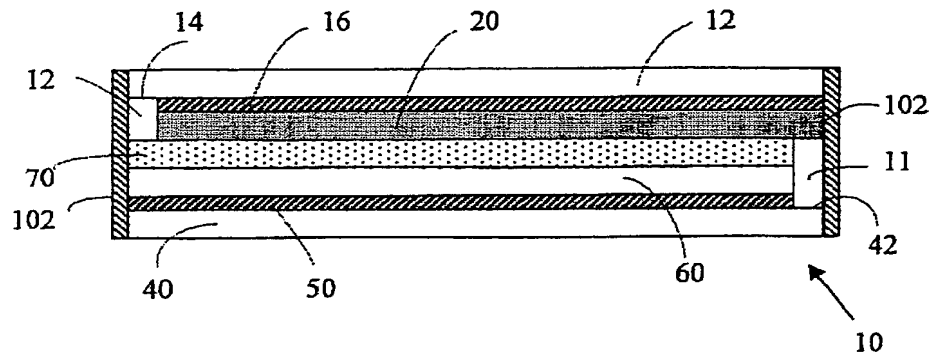


FIG. 2

【図 3】

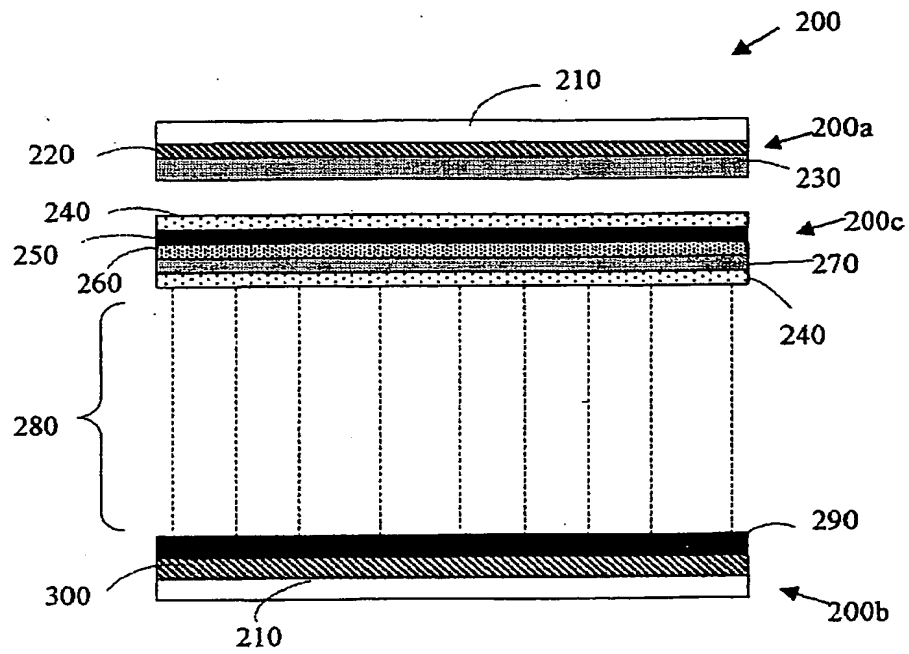


FIG. 3

【図 4】

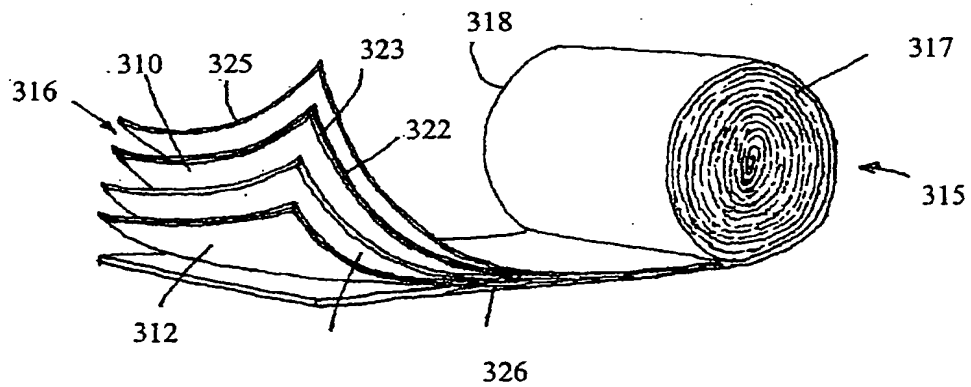


FIG. 4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Application No.
PCT/US 00/22917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 H01M10/40 H01G9/02 H01B1/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 H01M H01G H01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 911 995 A (BELANGER ANDRE ET AL) 27 March 1990 (1990-03-27)	1,18,19, 24,28, 30,31
A	column 5, line 1 - line 29 column 6, line 22 - line 30 column 8, line 6 - line 15 examples 4,6-8	25,34, 37,38, 66,69, 71,75, 78,79,82
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 August 2001		04 09 2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Gamez, A

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int'l. Patent Application No
 PCT/US 00/22917

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 019 467 A (FUJIWARA YASUO) 28 May 1991 (1991-05-28) column 1, line 66 - column 2, line 2 column 2, line 28 - line 41 column 2, line 62 - column 3, line 13 column 3, line 38 - line 67	28, 30, 31
A	examples 1, 7, 8	1, 18, 24, 25, 34, 35, 66, 75, 82
X	US 5 360 684 A (DUVAL MICHEL ET AL) 1 November 1994 (1994-11-01) column 2, line 54 - line 64 column 5, line 20 - line 23 column 5, line 33 - line 45	28
A	example 3	1, 18, 24, 25, 34, 66
X	US 5 100 746 A (GAUTHIER MICHEL ET AL) 31 March 1992 (1992-03-31) column 1, line 64 - column 2, line 10 column 7, line 15 - line 25 column 8, line 3 - line 14	28
A		1, 18, 24, 25, 27, 34, 66
X	US 5 415 948 A (GAUTHIER MICHEL ET AL) 16 May 1995 (1995-05-16) column 3, line 3 - line 7 column 4, line 15 - line 27 column 5, line 27 - column 6, line 12 column 10, line 6 - line 43	18, 19, 24
A	example 3	1, 28, 30, 31, 34, 66, 69-71, 75
A	EP 0 741 426 A (YUASA BATTERY CO LTD) 6 November 1996 (1996-11-06) column 3, line 31 - line 35 column 15, line 16 - column 16, line 9 column 16, line 28 - line 57 column 17, line 16 - line 39	1, 18, 24, 25, 27, 28, 30, 31, 34, 37, 38, 66, 78
A	US 5 695 873 A (SCANLON JR LAWRENCE G ET AL) 9 December 1997 (1997-12-09) column 1, line 53 - column 2, line 22 column 2, line 50 - line 53	2, 4, 5, 13, 43, 59, 65
	-/-	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No.
PCT/US 00/22917

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 379 372 A (MHB JOINT VENTURE) 25 July 1990 (1990-07-25) page 3, line 2 - line 7 page 3, line 55 - page 4, line 53 page 5, line 41 - line 51	2, 4, 13, 43, 59, 63-65
A	KUMAR B ET AL: "Polymer-ceramic composite electrolytes" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 52, no. 2, 1 December 1994 (1994-12-01), pages 261-268, XP004044634 ISSN: 0378-7753 the whole document	2, 4, 5, 13, 43, 59
A	F. CAPUANO AND AL: "Composite polymer electrolytes" JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 138, no. 7, 1991, pages 1918-1922, XP002175399 page 1918, right-hand column, paragraph 2 - paragraph 3 page 1920, left-hand column, paragraph 2	2, 4, 5, 13, 43, 59, 64
A	KRAWIEC W ET AL: "Polymer nanocomposites: a new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 54, no. 2, 1 April 1995 (1995-04-01), pages 310-315, XP004044428 ISSN: 0378-7753 page 310, left-hand column, paragraph 1 - page 311, left-hand column, paragraph 2 page 312, left-hand column, paragraph 6 - page 312, right-hand column, paragraph 2	2, 4, 5, 12, 43, 59, 62

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 00/22917

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 00 22917

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1,18-42,66-84

An all-solid laminar electrochemical cell for a battery comprising :

- an anode layer about 0.1-100 μm thick;
- a cathode layer about 0.1-100 μm thick;
- an anode current collector about 0.5-50 μm thick attached to said anode;
- a cathode current collector about 0.5-50 μm thick attached to said cathode; and a layer of solid polymer electrolyte disposed between said anode and cathode layers.

2. Claims: 2-17, 43-65

An all-solid state laminar electrochemical cell for a battery comprising :

- an anode layer;
- a cathode layer ;
- an anode current collector attached to said anode;
- a cathode current collector attached to said cathode; and
- a layer of solid polymer electrolyte disposed between said anode and cathode layers, said polymer electrolyte being a cationic conductor having a conductivity of at least 10^{-4} S/cm at 25 C and comprising a mixture of
 - a base polymer material comprising at least one ionically conductive polymer and having an initial conductivity of at least about 1×10^{-5} S/cm at 25 C when combined with a metal salt;
 - a metal salt;
 - an inorganic filler having an average particle size < 0.05 μm in diameter and a surface area of at least about 100 m^2/g ; and
 - an ionic conducting material having an average particle size < 0.1 micron in diameter and an initial conductivity of at least 2×10^{-3} S/cm at 25 C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 00/22917

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4911995 A	27-03-1990	CA 1288473 A	03-09-1991
		AT 76702 T	15-06-1992
		DE 3871417 A	02-07-1992
		EP 0285476 A	05-10-1988
		ES 2032983 T	01-03-1993
		GR 3005547 T	07-06-1993
		JP 63241859 A	07-10-1988
		US 4824746 A	25-04-1989
US 5019467 A	28-05-1991	JP 1130473 A	23-05-1989
		JP 2692816 B	17-12-1997
US 5360684 A	01-11-1994	CA 2109247 A	27-04-1995
		EP 0651453 A	03-05-1995
		AT 152293 T	15-05-1997
		DE 69310177 D	28-05-1997
		DE 69310177 T	31-07-1997
US 5100746 A	31-03-1992	FR 2616970 A	23-12-1988
		AT 89102 T	15-05-1993
		CA 1340407 A	23-02-1999
		DE 3880747 A	09-06-1993
		DE 3880747 T	11-11-1993
		EP 0298800 A	11-01-1989
		ES 2041817 T	01-12-1993
		WO 8810519 A	29-12-1988
		JP 1503660 T	07-12-1989
		JP 3047355 B	29-05-2000
US 5415948 A	16-05-1995	CA 2051614 A	18-03-1993
		AT 152858 T	15-05-1997
		DE 69219542 D	12-06-1997
		DE 69219542 T	06-11-1997
		EP 0533577 A	24-03-1993
		JP 5314986 A	26-11-1993
EP 0741426 A	06-11-1996	JP 3236157 A	22-10-1991
		JP 4043556 A	13-02-1992
		JP 2861329 B	24-02-1999
		JP 4104461 A	06-04-1992
		CA 2036098 A	14-08-1991
		DE 69127109 D	11-09-1997
		DE 69127109 T	22-01-1998
		DE 69132176 D	08-06-2000
		DE 69132176 T	09-11-2000
		EP 0442681 A	21-08-1991
		US 5290592 A	01-03-1994
US 5695873 A	09-12-1997	NONE	
EP 0379372 A	25-07-1990	US 4990413 A	05-02-1991
		DE 69003692 D	11-11-1993
		DE 69003692 T	11-05-1994
		ES 2047838 T	01-03-1994
		HK 1008402 A	07-05-1999
		JP 2236906 A	19-09-1990
		JP 3055144 B	26-06-2000

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M	4/38
	4/40		4/40
	4/48		4/48
	4/58		4/58
	4/60		4/60
	4/66		4/66
	10/36		10/36
	10/48		10/48

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム(参考) 5H017 AA03 EE01 EE04 EE05 EE06
 EE07 HH03 HH10
 5H022 AA09 CC02 EE01
 5H029 AJ03 AJ14 AK02 AK03 AK05
 AL02 AL11 AL12 AM11 AM16
 BJ02 CJ06 CJ07 CJ08 CJ24
 DJ05 DJ07 DJ09 EJ01 EJ12
 HJ01 HJ02 HJ04 HJ05 HJ07
 HJ14 HJ20
 5H030 AA01 AA06 AA10 AS11 AS14
 FF41
 5H050 AA08 AA19 BA16 BA18 CA02
 CA08 CA09 CA11 CB02 CB11
 CB12 CB13 DA04 DA13 DA20
 EA01 FA05 FA18 GA09 GA10
 GA24 HA01 HA02 HA04 HA05
 HA07 HA17

【要約の続き】

く分割されたイオン導体、及び細かく分割された無機フイラー材料を含んでいる。この発明のある再充電可能な

バッテリーでは、大きな比エネルギー (250から350Wh/kg) (重量で) 及びエネルギー密度 (450から550Wh/l) (体積で)、大きなサイクル寿命 (1000サイクル)、低自己放電、及び安全性の改善が実現されている。

THIS PAGE BLANK (USPTO)